

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-303091

(43)Date of publication of application : 31. 10. 2001

(51)Int. Cl.

C11B 9/00

(21)Application number : 2001-109494

(71)Applicant : GIVAUDAN SA

(22)Date of filing : 09. 04. 2001

(72)Inventor : GAUTSCHI MARKUS  
PLESSIS CAROLINE  
DERRER SAMUEL

(30)Priority

Priority number 2000 00107680

Priority date 10. 04. 2000

Priority country EP

:

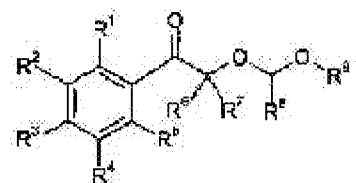
:

(54) FRAGRANCE PRECURSOR

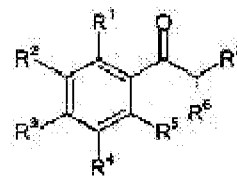
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-volatile fragrance precursor activated with light to cleave and to release a volatile aromatic ester or aromatic ketone especially at an extremely low releasing rate, stable in an alkaline environment and having high durability.

SOLUTION: The objective fragrance precursor expressed by formula I is a precursor of an aromatic ketone expressed by formula II and an aromatic ester expressed by formula III (the substituents in each formula are defined in the claim I). These fragrance precursor compounds are useful in a perfumery field as essential perfume and functional perfume.



(I)



(II)



(III)

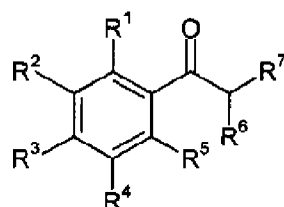
## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

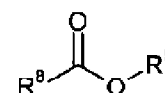
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

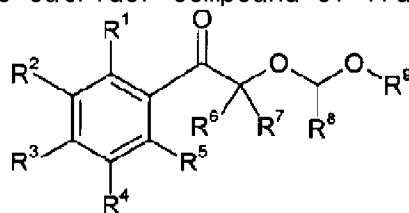


[Claim 1] The formula II : (II)



Fragrance ketone and the formula III which are come out of and expressed : (III)

It is a fragrance outrider compound of fragrance ester come out of and expressed, and is



the formula I. : (I)

A fragrance outrider compound come out of and expressed : (independently  $R^1 - R^5$  among each above-mentioned formula) H,  $-NO_2$ , straight-chain-shape, or branched chain-like  $C_1 - C_6$ -alkyl,  $C_1 - C_6$ -alkenyl,  $C_1 - C_6$ -alkynyl or  $C_1 - C_4$ -ARUKOKISHI are expressed,  $R^1$ ,  $R^2$  and  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^3$ ,  $R^4$  and  $R^4$ , and  $R^5$  become together, May form one piece, two aliphatic series, or an aromatic ring, and these rings Straight-chain-shape or branched chain-like  $C_1 - C_4$ -alkyl, May have  $C_1 - C_4$ -alkenyl or  $C_1 - C_4$ -alkynyl residue, and the above-mentioned ring and residue, May contain one piece or two oxygen atoms or more, and  $R^6$  and  $R^7$  independently, Are H, straight-chain-shape, or branched chain-like  $C_1 - C_6$ -alkyl,  $C_1 - C_6$ -alkenyl or  $C_1 - C_6$ -alkynyl, and  $R^6$  or  $R^7$ , With  $R^1$  or  $R^5$ , may form a ring-like

ring which may be replaced by aliphatic series residue, and  $R^8$  and  $R^9$ , It is the residue of acid  $R^8$ -COOH and alcoholic  $R^9$  OH which forms fragrance ester expressed with the formula III, respectively.

[Claim 2]The fragrance outrider compound according to claim 1 which is the residue of aliphatic acid in which  $R^8$  has 1-4 carbon atoms, and is the residue of fatty alcohol in which  $R^9$  has 2-20 carbon atoms.

[Claim 3]The fragrance outrider compound according to claim 1 which  $R^8$  is  $-\text{CH}_3$  and is the residue of fatty alcohol in which  $R^9$  has 2-20 carbon atoms.

[Claim 4]The fragrance outrider compound according to claim 1 which is the residue of aliphatic acid in which  $R^8$  has 5-20 carbon atoms, and is the residue of fatty alcohol in which  $R^9$  has 1-5 carbon atoms.

[Claim 5]The fragrance outrider compound according to claim 1 whose  $R^8$  is the residue of aliphatic acid which has 5-20 carbon atoms and whose  $R^9$  is  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ .

[Claim 6]The fragrance outrider compound according to claim 1 which is the residue of aliphatic acid in which  $R^8$  has 1-4 carbon atoms, and is the residue of terpene alcohol in which  $R^9$  has 10-20 carbon atoms.

[Claim 7]The fragrance outrider compound according to claim 1 whose  $R^8$  is the residue of aliphatic acid which has 1-4 carbon atoms and whose  $R^9$  is the residue of monoterpene alcohol.

[Claim 8]The fragrance outrider compound according to claim 1 which is the residue of annular aliphatic acid in which  $R^8$  has 5-20 carbon atoms, and is the residue of fatty alcohol in which  $R^9$  has 1-5 carbon atoms.

[Claim 9]The fragrance outrider compound according to claim 1 whose  $R^8$  is the residue of annular aliphatic acid which has 5-20 carbon atoms and whose  $R^9$  is  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ .

[Claim 10]The fragrance outrider compound according to claim 1 which is the residue of aliphatic acid in which  $R^8$  has 1-4 carbon atoms, and is the residue of aromatic-fatty alcohol in which  $R^9$  has many carbon atoms rather than five pieces.

[Claim 11]The fragrance outrider compound according to claim 1 which  $R^8$  is  $-\text{CH}_3$  and is the residue of aromatic-fatty alcohol in which  $R^9$  has many carbon atoms rather than five pieces.

[Claim 12]The fragrance outrider compound according to claim 1 either [ at least / whose ] residue  $R^6$  or  $R^7$  is H.

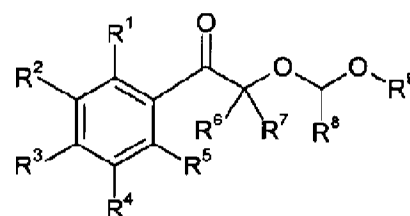
[Claim 13]The fragrance outrider compound according to claim 1 residue  $R^6$  and whose  $R^7$  are H.

[Claim 14] $R^6$  and  $R^7$  are H and  $R^1 - R^5$  independently, H,  $-\text{NO}_2$ , straight-chain-shape, or branched chain-like  $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -alkyl,  $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -alkenyl,  $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -alkynyl or  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -alkoxy \*\*\*\*\* the fragrance outrider compound according to claim 1.

[Claim 15]Fragrance ketone expressed with the formula II 1-phenyl-ethanone, 2,4-dimethylphenyl ethanone, 1-[4-(1,1-dimethylethyl)-2,6-dimethylphenyl]-ethanone, 1-(4-tert-butyl-3,5-dinitro 2,6-dimethyl)-Ethanone and 1-(4-methoxyphenyl)- The fragrance outrider compound according to claim 1 chosen from ethanone.

[Claim 16]  $R^1$ ,  $R^2$  and  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^3$ ,  $R^4$  and  $R^4$ , and  $R^5$  become together, Form aliphatic series or an aromatic ring and these rings  $C_1$  which is not replaced [ substitution or ] -  $C_4$ -alkyl, The fragrance outrider compound according to claim 1 which may have  $C_1$  -  $C_4$ -alkenyl,  $C_1$  -  $C_4$ -alkynyl residue, and may contain one piece or two oxygen atoms or more.

[Claim 17] Fragrance ketone expressed with the formula II is 1. -(2-naphthalenyl)-Ethanone, 4-acetyl-6-tert-butyl-1,1-dimethyl- Indang, 1 -(5,6,7,8-tetrahydro 3,5,5,6,8,8-hexamethyl 2-naphthalenyl)- Ethanone, 1 -(5,6,7,8-tetrahydro 3',5',5',8',8'-pentamethyl 2-naphthalenyl)- Ethanone, 1 -(5,6,7,8-tetrahydro 3'-ethyl-5',5',8',8'-tetramethyl 2-naphthalenyl)- Ethanone, 1 -(2,3-dihydro-1,1,2,3,3,6-hexamethyl 1H-indene-5-yl)- Ethanone, 1-[2,3-dihydro-1,1,2,6-tetramethyl 3-(1-methylethyl)-1H-indene-5-yl]-ethanone, 5-acetyl-1,1,2,3,3-pentamethyl Indang, 1 -(5,6,7,8-tetrahydro 2-naphthalenyl)- The fragrance outrider compound according to claim 1 chosen from ethanone.



[Claim 18] A compound expressed with the formula I :

(I)

Independently  $R^1$  -  $R^5$  among a formula H,  $-NO_2$ , Straight-chain-shape or branched chain-like  $C_1$  -  $C_6$ -alkyl,  $C_1$  -  $C_6$ -alkenyl,  $C_1$  -  $C_6$ -alkynyl or  $C_1$  -  $C_4$ -ARUKOKISHI are expressed,  $R^1$ ,  $R^2$  and  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^3$ ,  $R^4$  and  $R^4$ , and  $R^5$  become together, May form one piece, two aliphatic series, or an aromatic ring, and these rings  $C_1$  which is not replaced [ substitution or ] -  $C_4$ -alkyl, May have  $C_1$  -  $C_4$ -alkenyl or  $C_1$  -  $C_4$ -alkynyl residue, and may contain one piece or two oxygen atoms or more, and  $R^6$  and  $R^7$  independently, H, straight-chain-shape, or branched chain-like  $C_1$  -  $C_6$ -alkyl, It is  $C_1$  -  $C_6$ -alkenyl or  $C_1$  -  $C_6$ -alkynyl, and  $R^6$  or  $R^7$  may form a ring-like ring which is not replaced [ substitution or ] with  $R^1$  or  $R^5$ . And  $R^8$  and  $R^9$  are residue of acid and alcohol which becomes together, respectively and forms fragrance ester.

[Claim 19] Use in the perfume field of an outrider compound expressed with the formula I according to any one of claims 1 to 18.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the fragrance outrider compound of fragrance ketone and fragrance ester.

[0002]

[Description of the Prior Art] The fundamental strategy in which it is used for the grant of fragrance (odors) to consumer products now is the method of blending a fragrance directly into a product. However, this strategy has several sorts of faults. A fragrance substance is solubility volatility and/or too too much.

Therefore, disappearance of a fragrance arises during a manufacturing period, storage, and use.

Many fragrance substances are instability over lapsed time again. This brings about the disappearance in the storage time again. As for a fragrance, in quite many consumer products, it is desirable to be slowly emitted according to the passage of time. The inclusion complex and microcapsule enclosure using cyclodextrin were used for the contribution to a volatile reduction, improvement of stability, and sustained-release grant. However, these methods are not often successful for many reasons. Cyclodextrin is too expensive.

[0003] Therefore, it can send with the aspect which had one sort of fragrance compounds, or two or more sorts of fragrance compounds controlled, and to provide a fragrance discharge system maintainable over the period which had desired fragrance extended is desired. The outrider compound which sends a sense organ irritant compound especially a flavor, a fragrance, and a shielding agent is EP-A 0. 936 It is indicated to 211. If this delivery system is exposed to light and/or UV irradiation, it will emit the compound which emits one sort or two sorts or more of fragrance. If this system is used for various consumer products, the cognition over the period when the emitted fragrance compound (one sort or two sorts or more) was extended will be drawn. If WO 99/60990 are exposed to light, they will indicate the fragrance outrider compound which emits a fragrance alcohol compound, an aldehyde compound, or a ketone compound. The perfume composition containing these fragrance outrider compounds can be used for various consumer products, such as a detergent, a cloth softening agent, household articles, and a hair care product. Many fragrance compounds which have the fragrance accepted in the public are ester compounds which have high volatility.

Therefore, the period which can recognize fragrance is short.

It hydrolyzes quickly under alkaline environment and, thereby, such an ester compound loses the aroma characteristic. Therefore, these are wash products and the use is

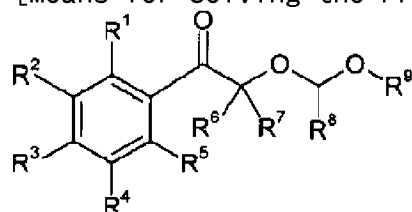
restricted.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide the non-volatile outrider compound of a volatile fragrance ester compound. The further purpose of this invention is to provide a stable fragrance outrider compound under alkaline environment, especially in wash products. The purpose of this invention is to provide the fragrance outrider compound provided with advanced perpetuity (substantivity) again. Light is activated and another purpose of this invention is to provide the cleaving fragrance outrider compound. The purpose of this invention is to provide the fragrance outrider compound provided with sustained-release again.

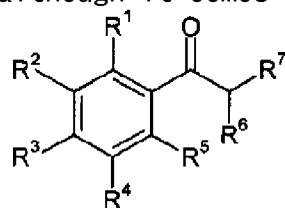
[0005]

[Means for Solving the Problem]This invention is the formula I.

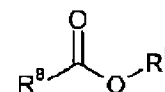


(I)

It is the formula II when this compound is exposed to light, especially a daylight illuminant, although it comes out and is related with a fragrance outrider compound



expressed. : (II)



Fragrance ketone and the formula III which are come out of and expressed : (III)

It comes out and fragrance ester expressed is emitted.

[0006]In each above-mentioned formula, independently  $R^1 - R^5$  H,  $-NO_2$ , Straight-chain-shape or branched chain-like  $C_1 - C_6$ -alkyl,  $C_1 - C_6$ -alkenyl,  $C_1 - C_6$ -alkynyl or  $C_1 - C_4$ -ARUKOKISHI are expressed,  $R^1$ ,  $R^2$  and  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^3$ ,  $R^4$  and  $R^4$ , and  $R^5$  are united, May form one piece, two aliphatic series, or an aromatic ring, and arbitrarily these rings more Straight-chain-shape or branched chain-like  $C_1 - C_4$ -alkyl, May have  $C_1 - C_4$ -alkenyl or  $C_1 - C_4$ -alkynyl residue, and the above-mentioned ring and residue, May contain one piece or two oxygen atoms or more, and  $R^6$  and  $R^7$  independently, Are H, straight-chain-shape, or branched chain-like  $C_1 - C_6$ -alkyl,  $C_1 - C_6$ -alkenyl or  $C_1 - C_6$ -alkynyl, and  $R^6$  or  $R^7$ , A ring-like ring which may be arbitrarily replaced more by

aliphatic series residue with either  $R^1$  or  $R^5$  may be formed.  $R^8$  and  $R^9$  are residue of acid  $R^8-COOH$  and alcoholic  $R^9 OH$  which forms fragrance ester expressed with the formula III, respectively. Probably a branching chain also includes a branch chain cable.

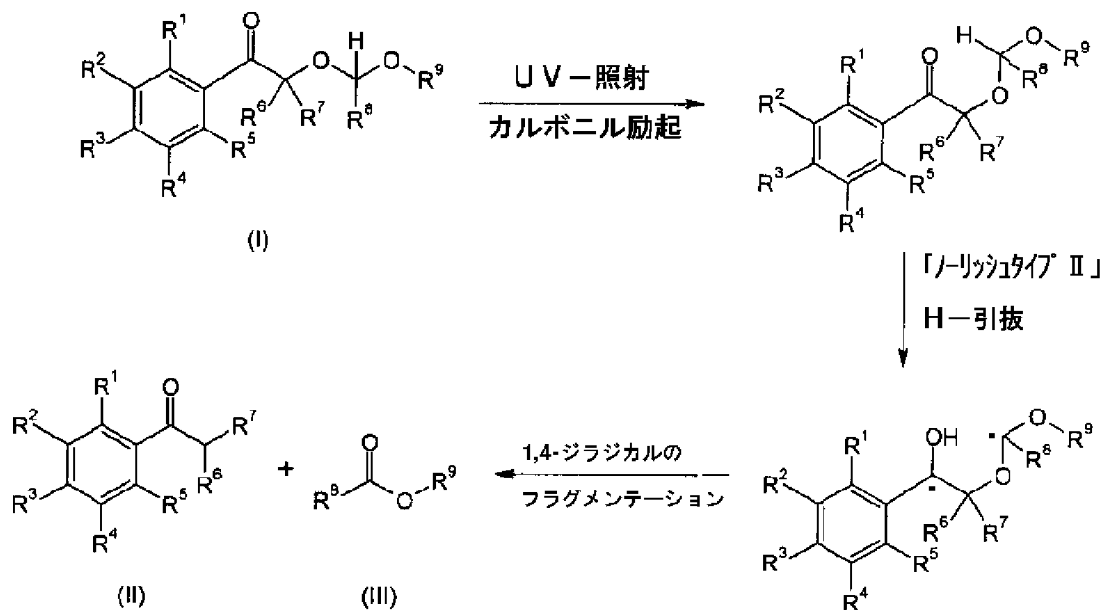
[0007] This invention relates to a compound expressed with the formula I again. If a fragrance outrider compound expressed with the formula I is exposed to light, it will emit fragrance ketone expressed with fragrance ester and the formula II which are expressed with the volatile formula III. Since an outrider compound by this invention shows advanced perpetuity stably according to alkaline environment, these compounds are excellent and fit a detergent and a wash use. If a fragrance outrider compound by this invention is exposed to light, especially a daylight illuminant, it will cleave slowly. When energy from the above-mentioned light is absorbed, the phenacyl acetal is Nourish. Discharge of fragrance ester expressed with fragrance ketone and the formula III which are expressed with the formula II is brought about in response to II type photoreaction.

[0008] Discharge of the above-mentioned fragrance compound invades, for example through the usual window, and if exposed to sunlight which is not rich in UV irradiation in particular, it will be produced. When exposing to bright sunlight, especially outdoor sunlight, it cannot be overemphasized that discharge of a fragrance compound expressed with a fragrance compound and the formula III which are expressed with the formula II according to a large grade more quickly than a case where it is exposed to indoor light inside a building arises. Cleavage of an outrider compound by this invention can be made to start with a suitable light, for example, a light for suntan, again.

[0009] It is publicly known that phenacyl glycosides receive the Nourish II type photoreaction, and it generates a glucono lactone compound and a corresponding phenacyl compound (Tetrahedron by Crich etc., 1995, 51, 11945-11952). However, neither an indication nor suggestion is made using it as a fragrance outrider compound which can emit such a phenacyl acetal compound conventionally over a period which had fragrance ketone and fragrance ester extended.

[0010] In photoreaction of a fragrance outrider compound expressed with the formula I, cleavage of 1 and 4-diradical which follows drawing out of the absorption of light by a keto group in the first step and an acetal H atom which ranks second to it, and it and to generate is included (scheme A). Aromatic residue of this fragrance outrider compound plays an important role by this photoreaction in order to affect maximal absorption value  $\lambda_{\text{max}}$  of a keto group. Therefore, the cleavage nature of the fragrance outrider compound concerned is correctable by changing substituent  $R^1 - R^5$ .

[0011]



スキーム A

[0012] A fragrance aryl alkyl ketone compound expressed with the formula II is common knowledge at a person skilled in the art. Since a fragrance ketone compound expressed with the formula II is an ingredient useful in composition of perfume or a fragrance grant article, it is a compound known by person skilled in the art. As a nonrestrictive example, to the above-mentioned aryl alkyl ketone compound. Acetanisole (1-(4-methoxyphenyl)-ethanone) [Givaudan Roure(International) SA, Vernier and Switzerland], an acetophenone (1-phenyl-ethanone) [Haarmann & Reimer, GmbH, and Germany], Chrysoprase RAIDO (Crysolide) [(4(registered trademark)-acetyl-6-tert-butyl-1,1-dimethyl-Indang) Givaudan Roure (International) SA, Vernier and Switzerland], a dimethylacetophenone (1-(2,4-dimethylphenyl)-ethanone) [Fluka AG, Buchs, and Switzerland], FIKUSORAIDO (Fixolide)(registered trademark) (1-(5,6,7,8-tetrahydro 3,5,5,6,8,8-hexamethyl 2-naphthalenyl)-ethanone) [Givaudan Roure (International) SA, Vernier, Switzerland], FURORANTONT (Florantone T) (registered trademark) (1-(5,6,7,8-tetrahydro 2-naphthalenyl)-ethanone) [Takasago Perfumery Co. and Japan], GURASENON 34 (Grassenone 34) [(3(registered trademark)-methyl-1-(4-methylphenyl)-4-hexen-1-one) Keemia Institute, Tallin, USSR], Isopropylinda non (2-(1-methylethyl)-inda non) [Givaudan Roure (International) SA, Vernier and Switzerland], lab NAKKUSU (Lavonax) [(1(registered trademark)-phenyl-4-penten-1-one) International Flavors & Fragrances, U.S.], Musk F (musk F) (5-acetyl-1,1,2,3,3-pentamethyl Indang) [CNNP], Musk Ketone (Musk ketone) [(4(registered trademark)-tert-butyl-3,5-dinitro 2,6-dimethyl- acetophenone) Givaudan Roure (International) SA, Vernier and Switzerland], nova RAIDO (Novalide) (registered trademark) (1,6,7,8-tetrahydro 1,4,6,6,8,8-hexamethyl indacene 3(2H)-one) [Givaudan Roure (International) SA, Vernier and Switzerland], Oran jar Krista Luce (Oranger Crystals) (registered trademark) (1-(2-naphthalenyl)-ethanone) [Givaudan Roure(International) SA, Vernier, Switzerland], Cage NOx (Orinox) (registered trademark) (1-[4-(1,1-dimethylethyl)-2,6-dimethylphenyl]-ethanone) [Polak's Frutal Works BV and Netherlands], Fan tried (Phantolide) (registered trademark) (1-(2,3-dihydro-1,1,2,3,3,6-hexamethyl 1H-indene-5-yl)-ethanone) [Polak's Frutal Works BV and Netherlands], Propiophenone (1-phenyl-propanone) [Haarmann & Reimer, GmbH, and Germany], a TORASE ora -- ide 100 (Traseolide 100) -- [(1(registered trademark)-[2,3-dihydro-1,1,2,6-tetramethyl 3-(1-methylethyl 1H-indene-5-yl)-ethanone) Quest International



and the Netherlands]. Bell NORAIDO (Vernolide) [(1 (registered trademark) - (5, 6, 7, 8-tetrahydro 3', 5', 5', 8', 8'-pentamethyl 2-naphthalenyl)- ethanone) Givaudan Roure (International) SA, Vernier, Switzerland], Bell SARAIDO (Versalide) [(1 (registered trademark) - (5, 6, 7, 8-tetrahydro 3'-ethyl-5', 5', 8', 8'-tetramethyl 2-naphthalenyl)- ethanone) Givaudan Roure (International) SA, Vernier and Switzerland] and BITARAIDO (Vitalide) (registered trademark) (1 -(hexahydro dimethyl- 1H-benz indenyl)- ethanone) [TakasagoPerfumery Co. and Japan] are included.

[0013]The above-mentioned list is an example and it is clear to a person skilled in the art that this invention is a thing relevant to a fragrance ketone compound of much another kind expressed with the formula II. In a fragrance ketone compound expressed with the additional formula II. For example, "perfume and flavor chemicals" ("Perfume and Flavor Chemicals"), S. Arctander Ed. and Vol. I. & II and Allures Publishing Corporation, Carol Stream, USA, 1994 and KBauer, D. Garbe and H. Surburg, Eds., "a conventional fragrance and a flavor substance" (Common Fragrance.) It is indicated to and Flavor Materials Wiley-VCH, the 3rd edition, Weinheim, and 1997.

[0014]A fragrance ester compound expressed with the formula III includes a compound which has the change on much structure on behalf of an important kind of perfume raw material. A fragrance ester compound expressed with the formula III participates in fragrance and an aroma of almost all fruits, and it is known that it is an ingredient useful in composition of perfume or a fragrance grant article. As an example, a nonrestrictive list of such ester is listed to below.

[0015]An aliphatic series ester compound expressed with most formulas III is an acetate compound, or contains ethanol as an alcohol component. For an example of an ester compound expressed with such a formula III. There are amyl butyrate, butyl 2-methylpentanoate, 3,7-dimethyloctan-3-yl acetate, ethyl 2-methyl butyrate, hexyl acetate, hexyliso butyrate, and isopropyl 2-methyl butyrate.

[0016]A lower-fatty-acid-ester compound of un-annular terpene alcohol, for example, geraniol, linalool, and citronellol, And as a fragrance substance and a flavor substance, a lower-fatty-acid-ester compound of annular terpene alcohol, for example, menthol, alpha-terpineol, borneol, and all a guy is important in great numbers, and is included by ester compound expressed with the formula III.

[0017]An annular aliphatic series ester compound expressed with the various formulas III, It is widely used by perfume science and for a nonrestrictive example. AGURUMKUSU (Agrumex) [(2(registered trademark)-tert-butylcyclohexyl acetate) Haarmann & Reimer, GmbH, Germany], Belle Tennex (Vertenex) (registered trademark) (4-tert-butylcyclohexyl acetate) [International Flavors & Fragrances and U.S.], BERUJIRU acetate (Verdyacetate) [(4,7(registered trademark)-methano-3a,4,5 and 6,7,7a-hexahydro 5(6)-indenyl acetate) Givaudan Roure (International) SA, Vernier, Switzerland], GIBESUKON (Givescone) [(ethyl (registered trademark) 2-ethyl-6,6-dimethyl- 2-cyclohexene carboxylate and ethyl 2,3,6,6-tetramethyl 2-cyclohexene carboxylate) Givaudan. Roure (International) SA, Vernier, Switzerland], Cyclo gal BANETO (Cyclogalbanat) [(allyl (registered trademark) cyclohexyloxy acetate) DRAGOCO Gerberding & Co. AG, Germany], Methyl jasmonate. (Methyl.) jasmonate. (Registered trademark). (3-oxo 2-) (\*\*\*\*- pentenyl) Cyclopentane acetic acid methyl ester [Firmenich S.A. and Switzerland] and HEJION (Hedion) (registered trademark) (methyl (3-oxo 2-pentyl cyclopentyl) acetate) [Firmenich. S. There are A. and Switzerland].

[0018]An ester compound expressed with the important formula III of others which are used for perfume is a compound derived from aromatic-fatty alcohol and aliphatic acid. These compounds have characteristic fragrance physical properties. Important ester compounds belonging to this category are benzyl acetate, phenethyl acetate, alpha, and

alpha-dimethylphenethyl acetate and cinnamyl acetate, for example. Although many of ester compounds expressed with the above-mentioned formula III have desirable fragrance, they have high volatility rather. This is especially true about a lower-fatty-acid-ester compound of un-annular terpene alcohol which has floral fragrance by the comfortable citrus about an aliphatic series ester compound in which fragrance of typical fruits is shown. There is \*\*\*\*- 3-hexenyl acetate in an example of such volatile ester, for example. For example, \*\*\*\*- 3-hexenyl acetate given on the surface of cloth using a cloth softening agent in a rinse cycle of a wash process is according to concentration of \*\*\*\*- 3-hexenyl acetate in a cloth softening agent that it can recognize to short lapsed time of 1 hour or 2 hours.

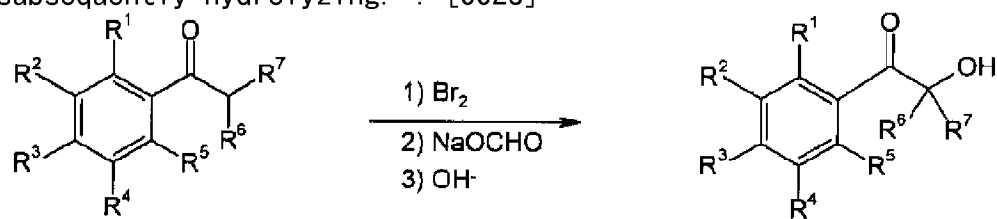
[0019] A fragrance outrider compound by this invention is only volatility whether it is non-volatile or small. A fragrance ester compound expressed with a fragrance ketone compound and the formula III which are expressed with the formula II is emitted only when exposed to light, especially a daylight illuminant. This photochemical decomposition provides a fragrance compound of quantity which can be recognized over several days and several weeks. It depends for this period on a period especially exposed to quantity of an outrider compound or concentration, and light which are used, its intensity, and its wavelength. Especially a fragrance ester compound expressed with the formula III is in a tendency to receive hydrolysis to alcohol expressed with acid and formula  $R^9 OH$  expressed with formula  $R^8 COOH$  in alkaline products. Therefore, much fragrance accord, for example, fruits Mr. accord, containing such an ester compound cannot be given to such a product.

[0020] The present consumers choose [ not only basing performance and ] a certain product based on fragrance. It is clear that a compound for introducing various fragrance accord into a product which has alkaline pH from the above is desired. A fragrance outrider compound by this invention has chemically the advantage of being stable, in consumer products which these compounds are non-volatile, are only volatility slightly, and have alkalinity and neutral pH. An outrider compound expressed with the formula I added by powder detergent is stable in the storage time and powder detergent. This outrider compound deposits on the cloth surface during a washing cycle (alkaline pH) and the rinse cycle (neutral pH). It is \*\*\*\* that discharge of a fragrance ester compound expressed with a fragrance ketone compound and the formula III which are expressed with the formula II is started during a period currently dried by arranging, for example under the sun, only when this cloth is exposed to light.

[0021] As described above, an ester compound expressed with the formula III, especially an aliphatic series ester compound are volatile compounds rather. a case where these compounds are water solubility, therefore it is directly introduced into a detergent further again -- during washing / rinse cycle period -- being certain -- a grade is lost. A fragrance outrider compound expressed with the formula I has the advantage of having good perpetuity especially on cloth, on a substrate from which these compounds are different. These outrider compounds are non-volatile, it is only volatility slightly, therefore disappearance in the storage time is not produced further again. By using an outrider compound by this invention, comfortable fragrance which is expressed with the formula III which has low perpetuity and which uses a volatile ester compound for the success reverse side, and is maintained highly for a long period of time can be acquired. After this volatile ester compound washes an outrider compound expressed with the formula I and uses it on cloth into a cycle, it is generated on that spot.

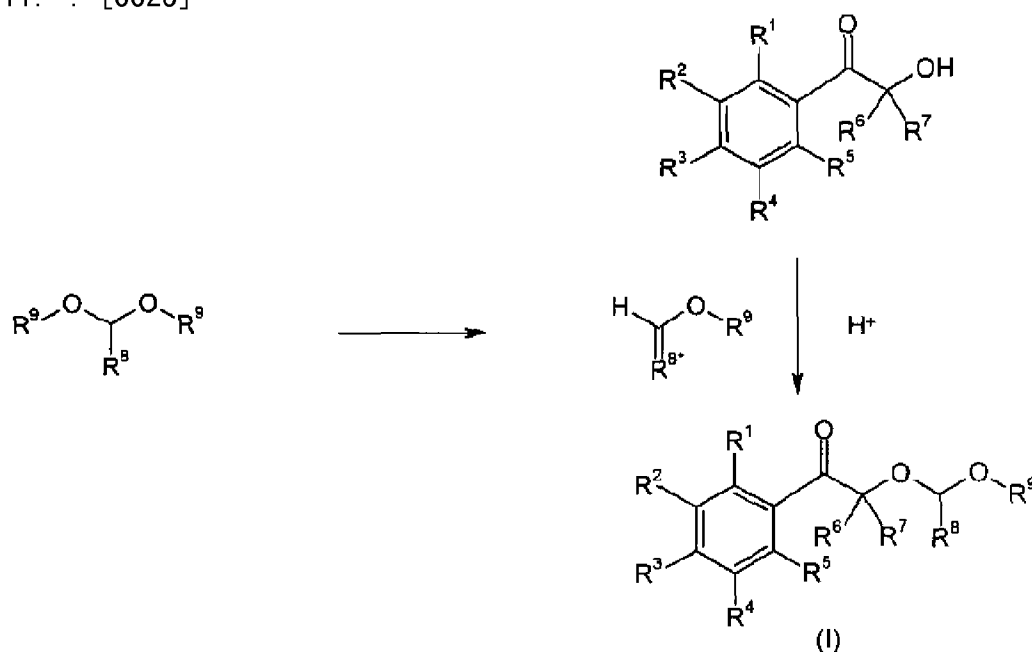
[0022]: which a portion derived from a fragrance ketone compound expressed with the formula II in an outrider compound by this invention brings three advantages -- this

shows aroma physical properties, when stability and perpetuity are introduced into an outrider compound expressed with the formula I and light is activated. A fragrance outrider compound by this invention can be advantageously prepared by two sorts of methods. As for these methods, both use alpha-hydroxy-ketone as a starting material. The latter compound brominates a fragrance ketone compound which corresponds to the scheme I as shown, and, subsequently processes it with sodium formate, and it is manufactured by subsequently hydrolyzing. : [0023]



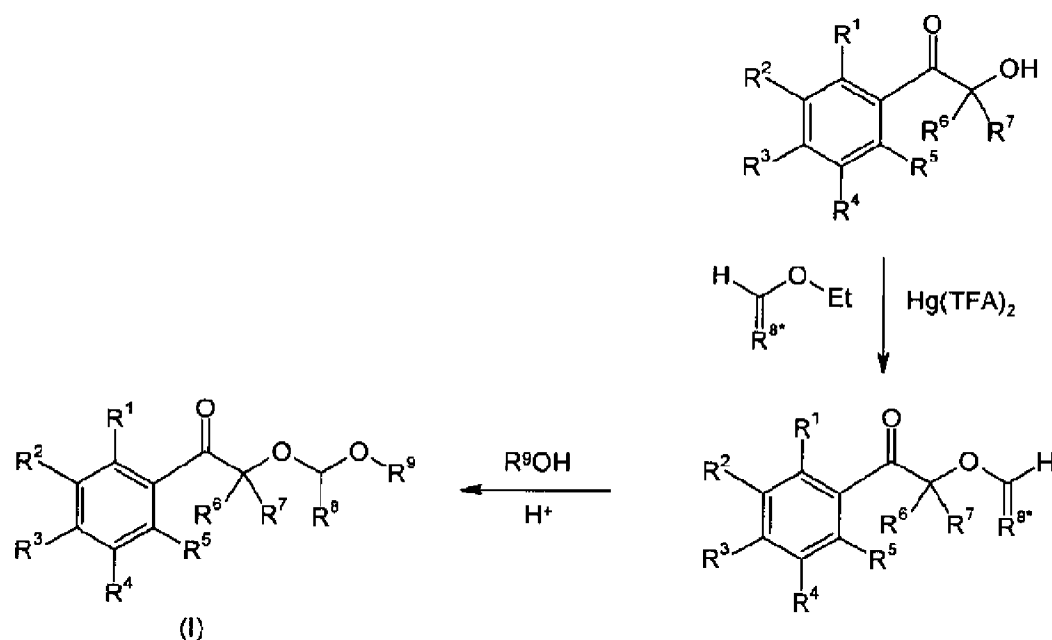
スキーム I

[0024] When based on a primary method, alpha-hydroxy-ketone intermediate is made to react to vinyl ether under an acid condition, and an outrider compound expressed with the desired formula I is made to generate. This vinyl ether compound is obtained from an acetal and alcoholic R<sup>9</sup> OH of aldehyde R<sup>8</sup> CHO. This composition is shown in the scheme II. : [0025]



スキーム II

[0026] When based on the second method, alpha-hydroxy-ketone is changed into corresponding vinyl ether using Hg catalyst. It ranks second and coupling of this vinyl ether is carried out to alcoholic R<sup>9</sup> OH to which a fragrance ester compound expressed with the formula III is derived. this method — an alcohol compound of versatility exceptionally, i.e., residue R<sup>9</sup>, — use about allyl system residue is enabled especially. Composition by this course is illustrated to the scheme III. : [0027]



## スキーム III

[0028] A suitable outrider compound by this invention is a compound which emits an aliphatic series ester compound which is the residue of aliphatic acid in which  $R^8$  has 1-4 carbon atoms, and is the residue of fatty alcohol in which  $R^9$  has 2-20 carbon atoms in the formula III. The most desirable outrider compound is acetic acid, i.e., a compound in which  $R^8$  emits ester derived from a compound which is  $-CH_3$ . Other suitable outrider compounds include a compound which is the residue of aliphatic acid in which  $R^8$  has 5-20 carbon atoms, and is the residue of fatty alcohol in which  $R^9$  has 1-5 carbon atoms. The most desirable outrider compound is a compound which emits ester derived from ethanol, i.e., ester whose  $R^9$  is  $-CH_2CH_3$ .

[0029] Other desirable outrider compounds include a compound which is the residue of aliphatic acid in which  $R^8$  has 1-4 carbon atoms, and is the residue of terpene alcohol in which  $R^9$  has 10-20 carbon atoms. The most desirable compound is a compound whose alcohol is monoterpene alcohol. Other desirable outrider compounds include a compound which is the residue of annular aliphatic acid in which  $R^8$  has 5-20 carbon atoms, and is the residue of fatty alcohol in which  $R^9$  has 1-5 carbon atoms. The most desirable outrider compound is a compound whose alcohol is ethanol. Other desirable outrider compounds include a compound which is the residue of aliphatic acid in which  $R^8$  has 1-4 carbon atoms, and is the residue of aromatic-fatty alcohol in which  $R^9$  has many carbon atoms rather than five pieces. The most desirable outrider compound is a compound in which  $R^8$  emits ester derived from acetic acid which is  $-CH_3$ .

[0030] Other desirable outrider compounds include a compound either [ at least / whose ] basis  $R^6$  or  $R^7$  is H. The most desirable outrider compound is a compound which are  $R^6$  and  $R^7=H$ . When these outrider compounds cleave, a fragrance ketone compound expressed with the formula II is emitted, and the above-mentioned ketone in this case is aryl methyl ketone. Other desirable outrider compounds are  $R^6$  and  $R^7=H$ , and  $R^1 - R^5$  independently, A

compound showing hydrogen,  $-NO_2$ , straight-chain-shape, or branched chain-like  $C_1 - C_6$  alkyl, alkenyl, alkynyl and  $C_1 - C_4$  ARUKOKISHI is included. The most desirable outrider compound is a compound which emits fragrance ketone expressed with the formula II, The above-mentioned fragrance ketone 1-phenyl-ethanone, 2,4-dimethylphenyl ethanone, 1-[4-(1,1-dimethylethyl)-2,6-dimethylphenyl]-ethanone, 1-(4-tert-butyl-3,5-dinitro 2,6-dimethyl)-Ethanone and 1-(4-methoxyphenyl)- It is the above-mentioned compound chosen from ethanone.

[0031] Other desirable outrider compounds  $R^1$ ,  $R^2$  and  $R^2$ , and  $R^3$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  and  $R^4$ , and  $R^5$  become together and they are aliphatic series or an aromatic ring (this ring). containing  $C_1$  which is not replaced [ substitution or ] -  $C_4$  alkyl, alkenyl, and alkynyl residue, and containing one piece or two oxygen atoms or more -- \*\*\*\* -- a compound currently formed is included. The most desirable outrider compound is a compound which emits a fragrance ketone compound expressed with the formula II, The above-mentioned fragrance ketone compound is 1. -(2-naphthalenyl)-Ethanone, 4-acetyl-6-tert-butyl-1,1-dimethyl-Indang, 1-(5,6,7,8-tetrahydro 3,5,5,6,8,8-hexamethyl 2-naphthalenyl)-Ethanone, 1-(5,6,7,8-tetrahydro 3',5',5',8',8'-pentamethyl 2-naphthalenyl)-Ethanone, 1-(5,6,7,8-tetrahydro 3'-ethyl-5',5',8',8'-tetramethyl 2-naphthalenyl)-Ethanone, 1-(2,3-dihydro-1,1,2,3,3,6-hexamethyl 1H-indene-5-yl)-Ethanone, 1-[2,3-dihydro-1,1,2,6-tetramethyl 3-(1-methylethyl)-1H-indene-5-yl]-ethanone, 5-acetyl-1,1,2,3,3-pentamethyl Indang, 1-(5,6,7,8-tetrahydro 2-naphthalenyl)- It is chosen from ethanone.

[0032] From providing a fragrance ester compound expressed with a fragrance ketone compound and the formula III which it will cleave if a compound expressed with the formula I is exposed to light, and are expressed with the formula II. These compounds enable development of useful consumer products which have the character to have enhanced aroma physical properties, especially the comfortable fragrance maintained over a long period of time. Therefore, it is related with this invention using again all of compounds that are expressed with the formula I as an outrider compound of a fragrance compound. A fragrance outrider compound by this invention can be used for all of products in which fixed discharge over a period when said fragrance compound was extended is desired. Therefore, these outrider compounds are useful for especially a product exposed to functional perfume during use or after use at sunlight.

[0033] A compound by this invention can be used for an energy fragrance, an industrial commodity, company products, household articles, and a care article for individuals as a fragrance outrider compound in functional perfume and energy perfume manufacture. A detergent, a window cleaner, a hard surface cleaner, all the cleaners for the purposes, and a furniture polishing article of all kinds are among an industrial commodity, company products, and household articles which can add the fragrance outrider compound concerned. These products can be a fluid, a solid, for example, powder, or a tablet. If cloth and the surface which were processed with a product containing a fragrance outrider compound by this invention are exposed to light as compared with a case where it is washed by conventional cleaner, they will emit fresh and pure fragrance over a long period of time considerably. Even after saving cloth or textiles washed with such a detergent several weeks in a dark place, for example, a wardrobe, they emit a fragrance compound.

[0034] An outrider compound by this invention is useful for a use of a body care article of all kinds again. a product used as especially an object -- a hair care product, for example, a shampoo, a conditioner, hair spray, and a skin care-and-cleaning article, for example, cosmetics, -- and [ especially ] it is a product for suntan prevention. It is

for said example to illustrate and, of course, is not what is restricted. A perfume and colons are included by product of many others which can add an outrider compound by this invention at soap, for bath and gel for showers, a deodorant, and a pan. An outrider compound by this invention can be used alone, or can be used for a person skilled in the art combining a perfume component of publicly known another kind, a solvent, or an auxiliary agent. Such an ingredient, for example "Perfume and flavor chemicals" ("Perfume and Flavor Chemicals"), S. It is indicated to Arctander Ed. and Vol. I & II, Allured Publishing Corporation, Carol Stream, USA, and 1994, Oil refinement (essential oil) of an aroma compound of nature or the synthetic origin and natural produce is included.

[0035] Quantity of an outrider compound expressed with the formula I blended with said various kinds of products changes within large limits. It depends for this quantity on character of a fragrance compound emitted, character of a product in which the outrider compound concerned is added, and the desired fragrance grant effect. When using an outrider compound by this invention, mixing with perfume preparation auxiliary ingredients, a solvent, or an auxiliary agent, this amount used changes again according to auxiliary ingredients in the appointed constituent. Typical concentration is 0.01 to 5% of the weight of a grade of a product.

[0036]

[Example] The following nonrestrictive example explains the mode of this invention further. :bromo-acetonaphthone which obtained the following chemical from the source of market supply, A bromo-acetanisole, sodium formate, trifluoroacetic acid, ethyl vinyl ether, A trifluoro mercury acetate salt, 2-phenyl-ethanol, \*\*\*\*- 3-hexenol, A 3,5,5-trimethyl hexanol, a hexanol, 3-phenyl-propanol, citronellol, 3,7-dimethyl- 3-octanol, 4-tert-butyl-cyclohexanol, beta-methoxy-styrene. alpha-bromo-FIKUSORAIDO was prepared from FIKUSORAIDO (Fixolide) (registered trademark) according to Org. Synth. Coll. by R. M. Cowper and L. H. Davidson, Vol. II, 1943, and 480-481.

NMR: The numerical value of coupling constant J is shown by the hertz (Hz).

[0037] General manufacturing method aqueous ethanol of the manufacture 1.

hydroxyacetophenone compound of an example 1 phenacyl acetal compound (85%) Heating flowing back of the suspension of the corresponding bromo-acetophenone (0.05mmol) and sodium formate (17 g, 0.25 mol, 5 Eq) in 150 ml was carried out until a reaction was completed (TLC). The great portion of ethanol was evaporated and this mixture was made to distribute to MTBE (80 ml) and water (70 ml). This organic phase was separated and, subsequently it washed by saturation  $\text{NaHCO}_3$  solution and brine. After removing the solvent by decompression and drying it on  $\text{MgSO}_4$ , the crude product was acquired as a solid. It was acquired by making this output \*\*\*\*\* from ethanol.

[0038] 2-hydroxy- 1 -(4-methoxy-phenyl)- It might be followed by the ethanone general approach.

Melting point: 104-105 \*\*.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.48 (t, 1H, J 4); 4.82 (d, 2H, J 4); 6.95-7.0 (m, 2H); 7.85-7.95 (m, 2H).

**IR** ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{—H}$ ): 3415m, 2929w, 1672s, 1603s.

**MS** [ $m/z$  (**EI**)] : 166 ( $\text{M}^+$ , 4), 155 (100), 77 (28).

[0039] It might be followed by the 1-(3,5,5,6,8,8-hexamethyl 5,6,7,8-tetrahydro naphthalene-2-yl)-2-hydroxy-ethanone general approach.

Melting point: 81-82 \*\*.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.0 (d, 3H, *J* 6.8); 1.08 (s, 3H); 1.26 (s, 3H); 1.31 (s, 3H); 1.33 (s, 3H); 1.41 (dd, 1H, *J* 13.2, 2.4); 1.63 (dd, 1H, *J* 13.2, 13.2); 1.8-1.95 (m, 1H); 2.54 (s, 3H); 4.76 (s, 2H); 7.26 (s, 1H); 7.57 (s, 1H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>,  $\pi$ - $\pi$ ): 3447w, 2963m, 2911m, 1675s, 1607w.

**MS** [*m/z* (EI)]: 274 (M<sup>+</sup>, 3), 243 (100).

[0040]It might be followed by the 2-hydroxy-1-naphthalene 2-yl-ethanone general approach.

Melting point: 114-115 \*\*.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.59 (t, 1H, *J* 4.4); 5.02 (d, 2H, *J* 4.4); 7.55-7.7 (m, 2H); 7.85-8.0 (m, 4H); 8.43 (s, 1H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>,  $\pi$ - $\pi$ ): 3428m, 3391m, 3051w, 2931w, 1680s, 1627m.

**MS** [*m/z* (EI)]: 186 (M<sup>+</sup>, 12), 155 (75), 127 (100), 40 (26), 28 (41).

[0041]2. General preparing method ethyl vinyl ether of alkyl vinyl ether compound (50 ml) Heating flowing back of inner alcohol (0.1 mol) and 1 mol of the solutions [ 5 Eq of ] of a trifluoro mercury acetate (II) salt (4mmol, 0.04 Eq) was carried out until a reaction was completed (TLC, GC). Ethyl vinyl ether was evaporated, and this residue is diluted with MTBE and, subsequently to the inside of saturation NaHCO<sub>3</sub> solution, was poured out. The separated aquosity phase was extracted by MTBE, the collected organic layers were washed by brine, and, subsequently it was made to dry on MgSO<sub>4</sub>. It distilled under decompression of this crude oily matter after concentration, and a desired output was acquired as a colorless oily matter.

[0042]It might be followed by the hexyloxy ethene general approach.

Boiling-point <sub>170mbar</sub>: 89 \*\*.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.9 (t, 3H, *J* 6.8); 1.25-1.42 (m, 6H); 1.6-1.7 (m, 2H); 3.67 (t, 2H, *J* 6.8); 3.96 (dd, 1H, *J* 6.8, 2); 4.16 (dd, 1H, *J* 14.4, 2); 6.46 (dd, 1H, *J* 14.4, 6.8).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>,  $\pi$ - $\pi$ ): 3119w, 2957s, 2932s, 2861m, 1740w, 1636m, 1611s.

**MS** [*m/z* (EI)]: 128 (M<sup>+</sup>, 1), 56 (34), 55 (23), 43 (100), 41 (39).

[0043]It might be followed by the (2-vinyloxy ethyl)-benzene general approach.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.96 (t, 2H, *J* 7.2); 3.88 (t, 2H, *J* 7.2); 3.99 (dd, 1H, *J* 6.8, 2); 4.18 (dd, 1H, *J* 14.4, 2); 6.46 (dd, 1H, *J* 14.4, 6.8); 7.19–7.32 (m, 5H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニー卜): 3028m, 2947m, 2872m, 1636m, 1615s.

**MS** [*m/z* (EI)]: 148 (M<sup>+</sup>, 1), 105 (100), 104 (36), 79 (21), 77 (21).

[0044]It might be followed by the (3,5,5-trimethyl hexyloxy)-ethene general approach.

Boiling-point<sub>45mbar</sub>: 95 \*\*.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.9 (s, 9H); 0.95 (d, 3H, *J* 6.4); 1.05–1.27 (m, 2H); 1.42–1.52 (m, 1H); 1.6–1.7 (m, 2H); 3.68 (t, 2H, *J* 6.4); 3.96 (dd, 1H, *J* 7, 2); 4.16 (dd, 1H, *J* 15, 2); 6.46 (dd, 1H, *J* 15, 7).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニー卜): 2955s, 2870m, 1649m, 1635m, 1610m.

**MS** [*m/z* (EI)]: 170 (M<sup>+</sup>, 1), 71 (23), 70 (24), 69 (21), 57 (100), 41 (22).

[0045]It might be followed by the 1-vinyloxy hexa- 3(Z)-ene general approach.

Boiling-point<sub>140mbar</sub>: 86 \*\*.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.97 (t, 3H, *J* 7.2); 2.0–2.1 (m, 2H); 2.37–2.45 (m, 2H); 3.68 (t, 2H, *J* 7.2); 3.98 (dd, 1H, *J* 6.8, 2); 4.18 (dd, 1H, *J* 14.4, 2); 5.3–5.4 (m, 1H); 5.47–5.55 (m, 1H); 6.46 (dd, 1H, *J* 14.4, 6.8).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニー卜): 3011w, 2965m, 2934m, 2874m, 1740w, 1636m, 1613m.

**MS** [*m/z* (EI)]: 126 (M<sup>+</sup>, 1), 83 (21), 70 (45), 67 (34), 55 (100), 41 (45).

[0046]It might be followed by the (1-ethyl-1,5-dimethyl- hexyloxy)-ethene general approach.

Boiling-point<sub>15mbar</sub>: 88–90 \*\*.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.85–0.9 (m, 9H); 1.12–1.6 (m, 9H); 1.18 (s, 3H); 4.01 (d, 1H, *J* 6.4); 4.40 (dd, 1H, *J* 13.6, 0.4); 6.41 (dd, 1H, *J* 13.6, 6.4).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニー卜): 3010w, 2940s, 2860m, 1625s.

**MS** [*m/z* (EI)]: 184 (M<sup>+</sup>, 1), 85 (51), 71 (59), 69 (20), 57 (100), 55 (31), 43 (83), 41 (32), 29 (23).

[0047]It might be followed by the 2,6-dimethyl- 8-vinyloxy oct-2-ene general approach.

Boiling-point<sub>15mbar</sub>: 98 \*\*.



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.82 (d, 3H, *J* 8); 1.05-1.7 (m, 5H); 1.51 (s, 3H); 1.59 (s, 3H); 1.8-2.0 (m, 2H); 3.57-3.65 (s, 2H); 3.87 (dd, 1H, *J* 8, 4); 4.07 (dd, 1H, *J* 16, 4); 4.97-5.05 (m, 1H); 6.37 (dd, 1H, *J* 16, 8).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>,  $\pi$ - $\pi$ ): 2960m, 2927w, 1636w, 1610m.

**MS** [*m/z* (**EI**)]: 182 (M<sup>+</sup>, 1), 181 (1), 123 (22), 95 (36), 82(28), 81(37), 69 (100), 68 (22), 67 (33), 55 (47), 41 (64).

[0048]The (3-vinyloxy propyl)-benzene general approach could be followed. The crude product ranked second and was given to chromatography (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/hexane).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.9-2.05 (m, 2H); 2.72 (t, 2H, *J* 7.6); 3.68 (t, 2H, *J* 6.4); 3.98 (dd, 1H, *J* 6.8, 2); 4.16 (dd, 1H, *J* 14.4, 2); 6.48 (dd, 1H, *J* 14.4, 6.8); 7.15-7.35 (m, 5H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>,  $\pi$ - $\pi$ ): 3027w, 2946w, 2870w, 1636m, 1613s.

**MS** [*m/z* (**EI**)]: 162 (M<sup>+</sup>, 1), 118 (52), 117 (30), 91 (100).

[0049]The 1-*t*-butyl-4-vinyloxy cyclohexane general approach could be followed. Boiling-point<sub>15mbar</sub>: 95 \*\*.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.8-0.9 (m, 9H); 0.95-1.1 (m, 2H); 1.1-1.45 (m, 4H); 1.5-1.6 (m, 1H); 1.75-1.85 (m, 1H); 1.9-2.13 (m, 2H); 3.57-3.67 (m, 0.6H); 3.95-4.05 (m, 1.4H); 4.28 (dd, 1H, *J* 14, 1.2); 6.27-6.37 (m, 1H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>,  $\pi$ - $\pi$ ): 2943s, 2865m, 1633m, 1607w.

**MS** [*m/z* (**EI**)]: 182 (M<sup>+</sup>, 4), 83 (46), 69 (23), 57 (100), 55 (23), 41 (25).

[0050]3. To the suspension of alpha-hydroxy-acetophenone (20mmol) in general manufacturing method toluene (10 ml) of a phenacyl acetal compound (I, fragrance outrider compound). Alkyl vinyl ether (2 Eq) was added and, subsequently trifluoroacetic acid (2 or three drops - 0.01 Eq) was added. This mixture was heated at 50 \*\*. When a reaction is completed, it dilutes with (TLC) and MTBE, and subsequently to the inside of saturation NaHCO<sub>3</sub> (solution), it poured. The aqueosity phase was separated, it extracted by MTBE, the collected organic layers were washed by brine, and, subsequently it was made to dry on MgSO<sub>4</sub>. Chromatography (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/hexane) refined the crude product acquired after evaporation of a solvent, and a desired output was acquired as colorlessness - a light yellow oily matter.

[0051]2-(1-ethoxy-ethoxy)-1-(4-methoxy-phenyl)-ethanone (1)

The general approach could be followed without using a solvent. Refining was unnecessary.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.19 (t, 3H, *J* 7.2); 1.4 (d, 3H, *J* 5.2); 3.5-3.7 (m, 2H); 3.87 (s, 3H); 4.77 (m, 2H); 4.91 (q, 1H, *J* 5.6); 6.9-7.0 (m, 2H); 7.9-8.0 (m, 2H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, —): 2977w, 1693m, 1601s, 1576m, 1512.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 219 (11796), 273 (17127).

**MS** [*m/z* (EI)]: 237 (M<sup>+</sup>), 135 (100), 77 (26).

[0052] 1-(4-methoxy-phenyl)-2-(1-phenethyloxy ethoxy)-ethanone (2)

The general approach could be followed without using a solvent.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.37 (d, 3H, *J* 5); 2.8-2.9 (m, 2H); 3.65-3.9 (m, 2H); 3.87 (s, 3H); 4.42-4.62 (m, 2H); 4.89 (q, 1H, *J* 5); 6.87-6.95 (m, 2H); 7.1-7.3 (m, 5H); 7.75-7.85 (m, 2H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, —): 2987m, 2936m, 2840m, 1693s, 1601s, 1575m, 1512m.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 276 (15042).

**MS** [*m/z* (EI)]: 314 (M<sup>+</sup>), 150 (44), 135 (86), 105 (100), 77 (29).

[0053] 2-(1-hexa- 3(Z)-enyl oxy-ethoxy)-1-(4-methoxy-phenyl)-ethanone (3)

The general approach could be followed without using a solvent.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.95 (t, 3H, *J* 7.5); 1.4 (d, 3H, *J* 6); 1.95-2.15 (m, 2H); 2.25-2.4 (m, 2H); 3.4- 3.7 (m, 2H); 3.87 (s, 3H); 4.8 (m, 2H); 4.92 (q, 1H, *J* 6); 5.25-5.55 (m, 2H); 6.9-7.0 (m, 2H); 7.9-8.0 (m, 2H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, —): 2963m, 2934m, 2874m, 1695m, 1602s, 1576m, 1512m.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 219 (11211), 273 (16231).

**MS** [*m/z* (EI)]: 292 (M<sup>+</sup>, 1), 150 (27), 135 (100), 83 (75), 55 (57).

[0054] 1-(4-methoxy-phenyl)-2-[ethoxy [ 1 -(3,5,5-trimethyl hexyloxy)- ]]-ethanone (4)

The general approach could be followed without using a solvent.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.8-0.95 (m, 3H); 0.86 (s, 9H); 1.0-1.35 (m, 3H); 1.41 (d, 3H, *J* 5); 1.45-1.7 (m, 2H); 3.4-3.7 (m, 2H); 3.89 (s, 3H); 4.65-4.7 (m, 2H); 4.9 (q, 1H, *J* 5); 5.05-5.1 (m, 1H); 6.9-7.0 (m, 2H); 7.9-8.0 (m, 2H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>,  $\pi$ - $\pi$ ): 2954s, 1695m, 1602s, 1576m, 1512m.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 219 (10941), 273 (15481).

**MS** [*m/z* (**EI**)]: 336 (M<sup>+</sup>), 135 (73), 71 (24), 70 (22), 69 (21), 57 (100), 41 (22).

[0055]2-(1-hexyloxy ethoxy)-1-(4-methoxy-phenyl)-ethanone (5)

Although the general approach was followed, it obtained in flowing-back toluene instead of TFA using MONTOMORIRO night (Montmorillonite) (registered trademark).

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.8-1.0 (m, 3H); 1.1-1.7 (m, 11H); 3.4-3.7 (m, 2H); 3.89 (s, 3H); 4.7-4.8 (m, 2H); 4.91 (q, 1H, *J* 6.2); 6.9-7.0 (m, 2H); 7.9-8.0 (m, 2H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>,  $\pi$ - $\pi$ ): 2932s, 2859m, 1694m, 1601s, 1576m, 1512s.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 219 (10656), 276 (15203).

**MS** [*m/z* (**EI**)]: 294 (M<sup>+</sup>), 135 (93), 85 (21), 56 (35), 55 (24), 43 (100), 41 (36).

[0056]1-(4-methoxy-phenyl)-2-[ethoxy [1-(3-phenyl-propoxy)-]]-ethanone (6)

The general approach could be followed without using a solvent.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.4 (d, 3H, *J* 5.2); 1.85-1.9 (m, 2H); 2.65-2.7 (m, 2H); 3.45-3.65 (m, 2H); 3.86 (s, 3H); 4.76 (m, 2H); 4.9 (q, 1H, *J* 5.2); 6.9-7.0 (m, 2H); 7.1-7.3 (m, 5H); 7.9-8.0 (m, 2H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>,  $\pi$ - $\pi$ ): 2936w, 1693m, 1600s, 1575m, 1511m.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 217 (18180), 273 (18826).

**MS** [*m/z* (**EI**)]: 328 (M<sup>+</sup>), 135 (51), 118 (45), 117 (29), 92 (20), 91 (100), 77 (22).

[0057]2-[ethoxy [1-(3,7-dimethyl-octa-6-enyl oxy)-]]-1-(4-methoxy-phenyl)-ethanone (7)

The general approach could be followed.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.8-0.95 (m, 3H); 1.1-1.2 (m, 1H); 1.25-1.45 (m, 5H); 1.5-1.7 (m, 8H); 1.9-2.05 (m, 2H); 3.45-3.7 (m, 2H); 3.87 (s, 3H); 4.7-4.82 (m, 2H); 4.9 (q, 1H, *J* 5.6); 5.05-5.1 (m, 1H); 6.9-7.0 (m, 2H); 7.9-8.0 (m, 2H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>,  $\pi$ - $\pi$ ): 3534w, 2914m, 1694m, 1601s, 1576m, 1511m.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 218 (13546), 273 (18063).

**MS** [*m/z* (EI)]: 348 (M<sup>+</sup>), 193 (42), 135 (100), 121 (31), 83 (29), 81 (24), 69 (60), 41 (22).

[0058] 1-(3,5,5,6,8,8-hexamethyl 5,6,7,8-tetrahydro naphthalene-2-yl)-2-(1-hexyloxy ethoxy)-ethanone (8)

The general approach could be followed without using a solvent.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.87 (t, 3H, *J* 7.2); 0.99 (d, 3H, *J* 6.9); 1.06 (s, 3H); 1.15-1.45 (m, 20H); 1.5-1.7 (m, 2H); 1.8-1.95 (m, 1H); 2.48 (s, 3H); 3.4-3.65 (m, 2H); 4.68 (m, 2H); 4.89 (q, 1H, *J* 5.2); 7.21 (s, 1H); 7.55 (s, 1H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>,  $\pi$ - $\pi$ ): 2960m, 2929m, 2871m, 1681m, 1607w, 1544w.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 217 (20110), 257 (11478).

**MS** [*m/z* (EI)]: 402 (M<sup>+</sup>), 243 (100), 85 (22), 43 (24).

[0059] 1-(3,5,5,6,8,8-hexamethyl 5,6,7,8-tetrahydro naphthalene-2-yl)-2-(1-hexa-3(Z)-enyl oxy-ethoxy)-ethanone (9)

The general approach could be followed without using a solvent. Refining was unnecessary.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.95 (t, 3H, *J* 6.8); 0.99 (d, 3H, *J* 6.8); 1.07 (s, 3H); 1.15-1.45 (m, 12H); 1.6-1.7 (m, 2H); 1.8-1.95 (m, 1H); 2.0-2.1 (m, 2H); 2.25-2.35 (m, 2H); 2.48 (s, 3H); 3.4-3.7 (m, 2H); 4.69 (m, 2H); 4.91 (q, 1H, *J* 5.2); 5.3-5.5 (m, 2H); 7.21 (s, 1H); 7.54 (s, 1H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>,  $\pi$ - $\pi$ ): 2963s, 2931m, 1681m, 1608w, 1544w.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 216 (21722), 258 (12495), 295 (2228).

**MS** [*m/z* (EI)]: 400 (M<sup>+</sup>, 1), 243 (100), 83 (28), 55 (24).

[0060] 2-(1-ethoxy-ethoxy)-1-(3,5,5,6,8,8-hexamethyl 5,6,7,8-tetrahydro naphthalene-2-yl)-ethanone (10)

The general approach could be followed without using a solvent.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.94 (d, 3H, *J* 6.8); 1.0 (s, 3H); 1.15-1.45 (m, 15H); 1.55-1.7 (m, 2H); 1.8-1.95 (m, 1H); 2.47 (s, 3H); 3.5-3.75 (m, 2H); 4.68 (m, 2H); 4.89 (q, 1H, *J* 5.6); 7.21 (s, 1H); 7.55 (s, 1H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニー卜): 2964s, 2929m, 1681m, 1607w, 1544w.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 217 (20799), 257 (11635).

**MS** [*m/z* (EI)]: 346 (M<sup>+</sup>), 243 (100).

[0061]2-(1-hexyloxy ethoxy)-1-naphthalene-2-yl-ethanone (11)

The general approach could be followed.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.86 (t, 3H); 1.2-1.4 (m, 6H); 1.43 (d, 3H, *J* 5.2); 1.5-1.6 (m, 2H); 3.45-3.7 (m, 2H); 4.9-5.02 (m, 3H); 7.52-7.65 (m, 2H); 7.85-8.05 (m, 4H); 8.47 (s, 1H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニー卜): 2930m, 2858w, 1697m, 1628w.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 250 (51217), 285 (9882).

**MS** [*m/z* (EI)]: 314 (M<sup>+</sup>), 155 (100), 127 (87), 56 (22), 43 (67), 41 (23).

[0062]2-[ethoxy [ 1 -(3,7-dimethyl- octa- 6-enyl oxy)- ]]-1-naphthalene-2-yl-ethanone (12)

The general approach could be followed.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.8-0.95 (m, 3H); 1.1-1.2 (m, 1H); 1.25-1.5 (m, 2H); 1.43 (d, 3H, *J* 5.6); 1.5-1.7 (m, 8H); 1.57 (s, 3H); 1.66 (s, 3H); 1.85-2.05 (m, 2H); 3.45-3.75 (m, 2H); 4.9-5.0 (m, 3H); 5.02-5.1 (m, 1H); 7.52-7.65 (m, 2H); 7.85-8.05 (m, 4H); 8.47 (s, 1H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニー卜): 2914m, 1698m, 1623w, 1597w.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 250 (51252), 285 (9760).

**MS** [*m/z* (EI)]: 368 (M<sup>+</sup>), 213 (26), 155 (83), 142 (26), 127 (26), 83 (54), 81 (31), 69 (100), 57 (28), 55 (24), 41 (35).

[0063]2-[ethoxy [ 1 -(1-ethyl-1,5-dimethyl- hexyloxy)- ]]-1-naphthalene-2-yl-ethanone (13)

The general approach could be followed.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.8-0.9 (m, 9H); 1.1-1.65 (m, 15H); 4.9-5.02 (m, 2H); 5.27 (m, 1H); 7.55-7.65 (m, 2H); 7.85-8.05 (m, 4H); 8.49 (s, 1H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>,  $\pi$ - $\pi$ ): 3520w, 2951m, 1699s, 1628m, 1597w.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 250 (54132), 284 (10278).

**MS** [ $m/z$  (EI)]: 370 (M<sup>+</sup>, 2), 213 (32), 156 (21), 155 (100), 141 (55), 127 (65), 85 (53), 71 (60), 69 (23), 57 (74), 55 (32), 43 (74), 41 (34).

[0064]2-[ethoxy [1-(4-*t*-butyl-cyclohexyloxy)-]]-1-naphthalene-2-yl-ethanone (14)

The general approach could be followed. Chromatography was able to separate two sorts of diastereomers.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.82 (s, 9H); 0.9-1.05 (m, 3H); 1.15-1.35 (m, 2H); 1.42 (d, 3H, *J* 2.1); 1.7-1.8 (m, 2H); 1.95-2.1 (m, 2H); 3.75-3.6 (m, 1H); 4.95 (m, 2H); 5.1 (q,

Trans isomer : 1H); 7.5-7.65 (m, 2H); 7.85-8.05 (m, 4H); 8.5 (s, 1H).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.84 (s, 9H); 0.95-1.05 (m, 2H); 1.25-1.55 (m, 6H); 1.75-2.05 (m, 4H); 3.9-3.95 (m, 1H); 4.95 (m, 2H); 5.02 (q, 1H); 7.5-7.65 (m, 2H); 7.85-8.05 (m, 4H); 8.5 (s, 1H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>,  $\pi$ - $\pi$ ): 2939m, 2865m, 1698m, 1628w.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 251 (43232), 287 (8289).

**MS** [ $m/z$  (EI)]: 368 (M<sup>+</sup>), 170 (28), 155 (39), 139 (38), 127

[0065]Cis isomer : (31), 83 (53), 57 (100), 41 (27).

[0066]1-(4-methoxy-phenyl)-2-(1-methoxy-2-phenyl-ethoxy)-ethanone (15)

The general approach could be followed without using a solvent.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.0-3.05 (m, 2H); 3.35 (s, 3H); 3.88 (s, 3H); 4.76 (m, 2H); 4.8-4.85 (m, 1H); 6.9-6.95 (m, 2H); 7.15-7.25 (m, 5H); 7.9-7.95 (m, 2H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>,  $\pi$ - $\pi$ ): 2933 m, 2838m, 1692m, 1600s, 1575m, 1511s.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 218 (17292), 277 (13404).

**MS** [ $m/z$  (EI)]: 300 (M<sup>+</sup>), 209 (26), 149 (34), 135 (100), 134 (21), 121 (46), 91 (43), 77 (24).

[0067]On the cotton towel after depositing the solution (typical concentration of outrider compound (I): 0.05% - 0.1%g/v) in the photolysis organic solvent (preferably ethanol) of phenacyl acetal compound (I) in example 2 solution, or phenacyl acetal compound (I), The light emission examination was done as explained by the following

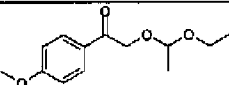
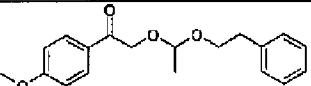
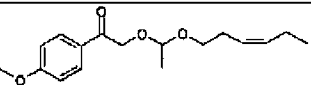
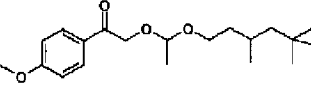
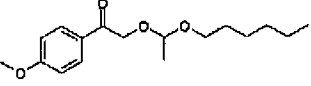
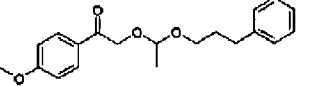
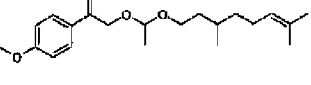
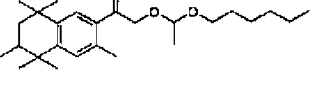
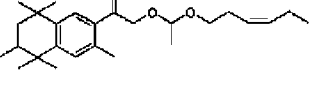
example 3. Within the boron silicic acid glass device [Pyrex (Pyrex)] (registered trademark), as the window for an exposure was restricted mainly to UVA and the UVB spectrum of sunlight by the solution concerned, it irradiated it with the mercury-vapor lamp (150W). This alcohol solution was irradiated for 1 hour, the sample was extracted every 15 minutes to it, and the grade of the photolysis was analyzed to it.

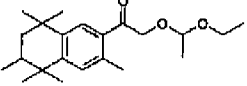
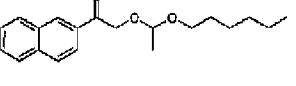
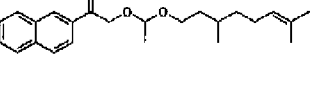
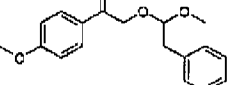
[0068]Existence of aryl ketone (II) after carrying out a photolysis in an analysis solution, and ester (III) was measured using GC retention time. The sample (0.2microl) was poured in, without diluting further (column pouring). It is J & W Scientific DB-5 by a Phi \*\*\*\*\*- GC (Fisons-GC) 8000 series device. Capillary column (30 m) 0.32mm id, a 0.25-micrometer film, helium carrier gas, and the chromatography frame ionization detection method (GC-FID) using 85kPa were performed. This result is summarized in Table 1 and shown.

[0069]As opposed to the outrider compound derived from Oran jar coulisse TARUSU (Oranger Crystals) (registered trademark) completely cleaving slowly (drawing 1), The outrider compound derived from the acetanisol cleft quickly, and the FIKUSORAIDO (Fixolide) (registered trademark) outrider compound had even urgency further. The presumed half-life under the above-mentioned conditions was presumed from the curve shown in drawing 1. \* The speed was calculated from GC analysis (corresponding peak area). The typical UV spectrum is shown in drawing 2.

$t_{1/2}$  [FIKUSORAIDO (registered trademark)] = 15-minute  $t_{1/2}$  [acetanisol] = 20 - 30 minute  $t_{1/2}$  [Oran jar coulisse TARUSU (registered trademark)] = 50 to 60 minutes

[0070]Table 1: Discharge of aryl ketone compound (II) from phenacyl acetal compound (I) in solution at the time of irradiating with mercury-vapor lamp, and ester compound (III)

	構 造 (I)	フレグランス目標		UV-試験 *
		アリール ケトン (II)	エステル (III)	
1		アセトアニソール	(エチルアセテート)	++
2		アセトアニソール	フェニル アセテート	++
3		アセトアニソール	シス-3-ヘキシル アセテート	++
4		アセトアニソール	ノナニル アセテート	++
5		アセトアニソール	ヘキシル アセテート	++
6		アセトアニソール	フェニルプロピル アセテート	++
7		アセトアニソール	シトロネリル アセテート	++
8		フィクソライド (登録商標)	ヘキシル アセテート	+++
9		フィクソライド (登録商標)	シス-3-ヘキセニル アセテート	+++

10		フィクソライド (登録商標)	(エチル アセテート)	+++
11		オレンジャー クリスタルス (登録商標)	ヘキシル アセテート	+
12		オレンジャー クリスタルス (登録商標)	シトロネリル アセテート	+
15		アセトアニソール	メチルフェニル アセテート	++

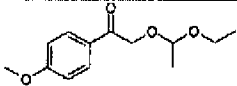
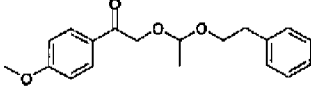
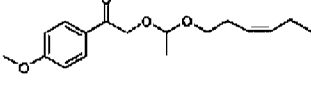
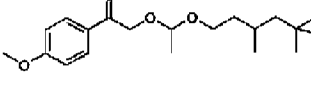
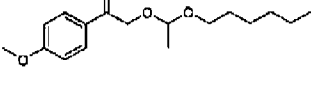
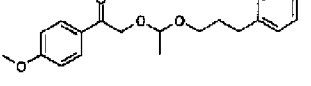
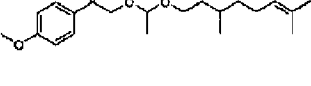
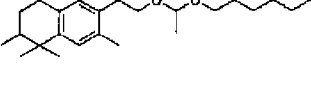
\* 0 = 開裂しない、+ = ゆっくりと開裂する、++ = 中程度に開裂する、+++ = 急速に開裂する

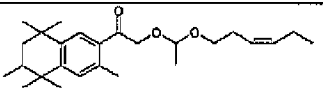
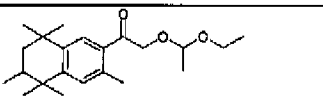
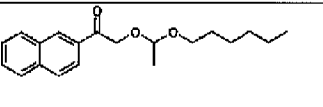
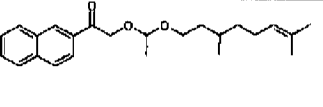
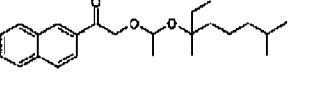
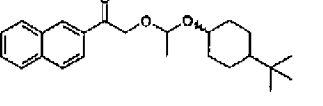
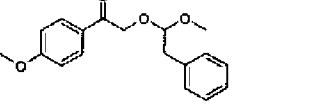
[0071] About 0.2% of phenacyl acetal (I) solution 1g in example 3 spray-test ethanol was uniformly sprayed on the TERII (Terry) towel (a white cotton towel, 25 cm x 25 cm, 45g). This is equivalent to 45-75microg / cotton g. This sprayed towel was dried at the dark



odorless place. When it dries, for these towels Lighting [male rum ultra -\*\*\*\* Lux for suntan (Osram Ultra-Vitalux) (registered trademark), from 300W;50cm distance, it irradiated with this light the time of a for [ several minutes ] after for several seconds using] which has the effect of being about 6 to 7 times many as the effect of the natural sunlight of the daytime of the beach of midsummer. Before an exposure and after the exposure, it evaluated by the panel in which the perfumer became skillful. It judged before the exposure that this towel is no odor. The result after an exposure is summarized in Table 2, and is shown.

[0072]Table 2: Discharge of aryl ketone (II) from phenacyl acetal compound (I) on cloth irradiated by lighting for suntan, and ester (III)

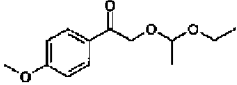
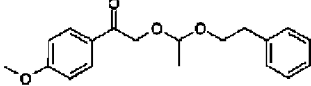
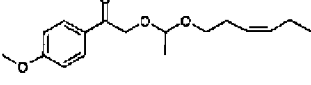
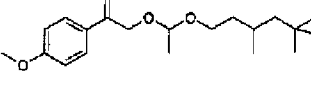
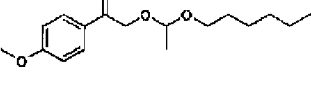
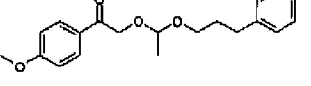
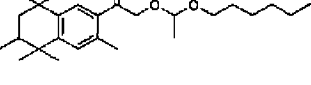
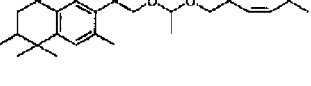
	構造 (I)	フレグランス 目標 (認知) *		全体的判定*
		アリール ケトン (II)	エステル (III)	
1		アセトアニソール (++)	エチルアセテート (0)	+
2		アセトアニソール (++)	フェネチル アセテート (+++)	+++
3		アセトアニソール (++)	シス-3-ヘキセニル アセテート (++)	++
4		アセトアニソール (++)	ノナニル アセテート (+)	+
5		アセトアニソール (++)	ヘキシル アセテート (++)	++
6		アセトアニソール (++)	フェニルプロピル アセテート (++)	++
7		アセトアニソール (++)	シトロネリル アセテート (+)	++
8		フィクソライド (登録商標) (++)	ヘキシル アセテート (+++)	+++

9		フィクソライド (登録商標) (++)	シス-3-ヘキセニル アセテート (+++)	+++
10		フィクソライド (登録商標) (++)	エチルアセテート (0)	++
11		オランジャー クリスタルス (登録商標) (++)	ヘキシル アセテート (++)	++
12		オランジャー クリスタルス (登録商標) (++)	シトロネリル アセテート (+)	++
13		オランジャー クリスタルス (登録商標) (++)	テトラヒドロ リナリル アセテート (++)	+++
14		オランジャー クリスタルス (登録商標) (++)	t-ブチルシクロ ヘキシル アセテート (+)	+
15		アセトアニソール (++)	メチルフェニル アセテート (+)	+

\* 0 = 非常に弱い、+ = 弱い、++ = 中程度、+++ = 強力

[0073] Example 4 stability-test phenacyl acetal compound (I) was incubated in 37 \*\* for 24 hours in the aqueous buffer solution of pH 2.5, pH 7, and pH 9.5, and although it was stable in basicity and a neutral medium, it was found out under the acid condition that it is not so stable. This result is summarized in Table 3 and shown.

[0074] Table 3: Stability of phenacyl acetal compound (III) under different pH

構造 (I)	pH 2.5	pH 7	pH 9.5	pH 11*
1 	不安定	安定	安定	試験せず
2 	不安定	安定	安定	安定
3 	不安定	安定	安定	安定
4 	不安定	安定	安定	安定
5 	不安定	安定	安定	安定
6 	不安定	安定	安定	安定
8 	安定	安定	安定	安定
9 	安定	安定	安定	安定

\* pH 11における結果は、下記例5に記載されている洗濯条件下に測定した。

[0075]The example 5 restroom test wash examination was done in accordance with the following restroom test method using the OMO progress (OMO Progress) (registered

LAS	22.0 %
STP	13.3 %
CP5 (100%として)	1.5 %
SCMC (100%として)	0.34 %
蛍光剤 (E1/1)	1.41
サビナーゼ (Savinase)	1.15 %
リポラーゼ (Lipolase)	0.15 %
アミラーゼ (Amilase)	0.30 %
ペルボレート (Perborate)	8.0 %
TAED	2.4 %
アルカリ度 (pH)	14.4

trademark) base containing a following component. :

[0076]The powder detergent (2.1g) containing 1-phenacyl acetal (I, about 21 mg, 1%) was dissolved in water (500 ml) at the room temperature.

2 - The towel (35g) was added to this liquid, and, subsequently it mixed with the glass rod.

3-towel was made to permeate for 45 minutes, agitating every 15 minutes.

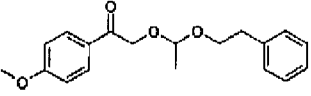
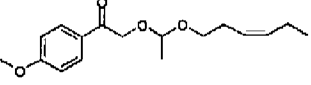
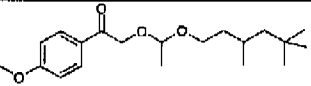
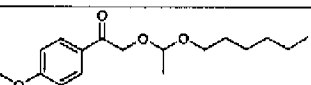
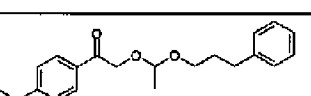
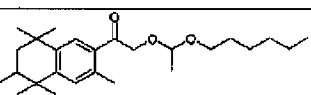
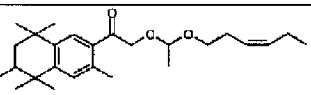
4 - The wrung towel was turned too much three with fresh water (250 ml), and it extracted between each rinse.

It was made to dry at a dark odorless place, and, subsequently 5-towel was analyzed or evaluated.

[0077]\*\*\*\* -- this towel using a Dionex ASE200 acceleration solvent extraction machine (Dionex ASE200 Accelerated Solvent Extractor), The organic solvent (preferably t-butylmethyl ether) extracted and HPLC (Hewlett puckerd series 1100, column:Zorbax Eclipse XDB-C18, size:15cmx4.6mmx5micrometer) analyzed this extract. The organic solvent (preferably t-butylmethyl ether, 250 ml) extracted this laundering fluid, and, subsequently HPLC analyzed it as above-mentioned.

[0078]According to the stability above-mentioned wash operation 1 in laundering fluid, laundering fluid (powder detergent 2.1g which contains 1% phenacyl acetal (I) in 500 ml of water) was agitated over 1 hour at the room temperature. The organic solvent (preferably t-butylmethyl ether) extracted, the organic compound was extracted, and, subsequently HPLC analyzed. The quantity of collected phenacyl acetal (I) is shown in Table 4.

[0079]Table 4: Stability of phenacyl acetal (I) under washing condition

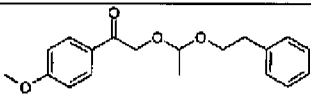
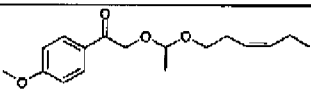
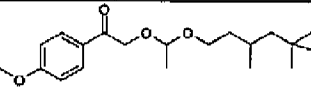
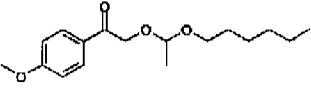
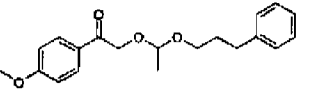
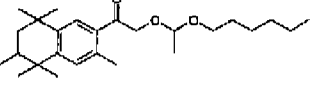
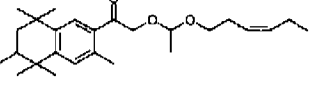
	構 造	配 合 量 (m g)	回 収 量 (m g)	回 収 ( % )
2		22.3	18.5	83 (±10)
3		21	22.3	100 (±10)
4		21.9	23.5	100 (±10)
5		24.4	25.7	100 (±10)
6		22.2	20.8	94 (±10)
8		22.5	22.2	99 (±10)
9		20.8	20.0	96 (±10)

[0080]Wash: The dry towel obtained from the above-mentioned restroom method was irradiated from said lighting for suntan, and fragrance was evaluated, or HPLC analyzed.

[0081]The organic solvent (preferably t-butylmethyl ether) extracted this aqueous solution, and, subsequently to Table 5, the shown result was obtained by analysis HPLC. This result is related with distribution between water and cloth.

[0082]Table 5: Distribution between water of phenacyl acetal compound (I), and cloth

(perpetuity)

	構 造 (I)	配 合 量 (m g)	回 収 量			
			水		タオル抽出液	
			mg	% (±10%)	mg	% (±10%)
2		23.9	15	63 %	10.5	44 %
3		22.6	13.3	59 %	14	62 %
4		23.2	17.5	75 %	8.9	38 %
5		25.2	18.4	73 %	11.7	46 %
6		22.2	14.5	65 %	17	47 %
8		20.6	16.3	69 %	8.7	42 %
9		22.8	15.3	67 %	10.3	45 %

[0083]

[Effect of the Invention] Under an alkali condition, the fragrance outrider compound expressed with the formula I has the outstanding character to be stable, and emits fragrance ketone and fragrance ester by optical exposure. By this invention, the useful outstanding fragrance outrider compound was able to be provided in a various product, especially wash products.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-303091  
(P2001-303091A)

(43)公開日 平成13年10月31日(2001. 10. 31)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 1 1 B 9/00

識別記号

F I

C 1 1 B 9/00

テマコード\* (参考)

N 4 H 0 5 9

P

V

X

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 25 頁)

(21)出願番号 特願2001-109494(P2001-109494)

(22)出願日 平成13年4月9日(2001. 4. 9)

(31)優先権主張番号 0 0 1 0 7 6 8 0 . 1

(32)優先日 平成12年4月10日(2000. 4. 10)

(33)優先権主張国 欧州特許庁 (E P)

(71)出願人 500364631

ジボーダン ソシエテ アノニム

スイス国 ベルニエ - ジュネーブ, シ  
ユマン ド ラ パルフェムリ 5

(72)発明者 マルクス ガウチィ

スイス国 ツアインゲン、アム シュト  
ッツ 27

(72)発明者 カロリーヌ プレッシィ

フランス国 イーブル ル ボワラン、ラ  
グラベル

(74)代理人 100066692

弁理士 浅村 皓 (外3名)

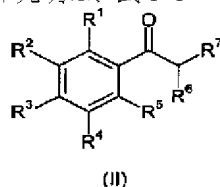
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フレグランス先駆化合物

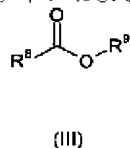
(57)【要約】

【課題】 光により活性化され、開裂して、揮発性の芳香性エステル化合物または芳香性ケトン化合物を放出する、特にゆっくりと放出する、アルカリ性環境で安定であって、高度の永続性を備えた非揮発性フレグランス先駆化合物を提供すること。

【解決手段】 本発明は、式 I I :

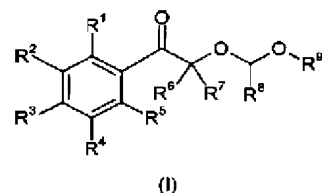


で表わされる芳香性ケトンおよび式 I I I :



で表わされる芳香性エステルの先駆化合物であって、式

I :

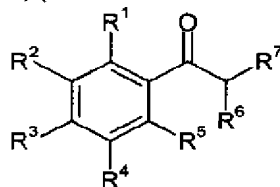


で表わされるフレグランス先駆化合物に関する（上記各式中、置換基それぞれ、請求項1に定義されているとおりである）。これらのフレグランス先駆化合物は、香料分野で、特に精香料及び機能性の香料に有用である。

1

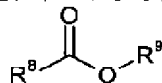
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 I I :

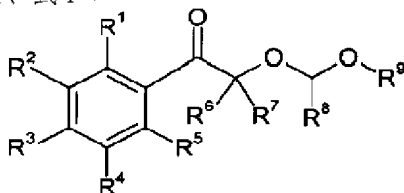


(II)

で表わされる芳香性ケトンおよび式 I I I :



(III)

で表わされる芳香性エステル、フレグランス先駆化合物  
であって、式 I :

(I)

で表わされるフレグランス先駆化合物 :

(上記各式中、

$R^1 \sim R^5$  は独立して、H、 $-NO_2$ 、直鎖状または分枝鎖状  $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルケニル、 $C_1 \sim C_8$ -アルキニルまたは  $C_1 \sim C_4$ -アルコキシを表わし、

$R^1$  と  $R^2$ 、 $R^2$  と  $R^3$ 、 $R^3$  と  $R^4$  および  $R^4$  と  $R^5$  とは一緒に、1 個または 2 個の脂肪族または芳香族環を形成していてもよく、これらの環は直鎖状または分枝鎖状  $C_1 \sim C_4$ -アルキル、 $C_1 \sim C_4$ -アルケニルまたは  $C_1 \sim C_4$ -アルキニル残基を有していてもよく、また上記環および残基は、1 個または 2 個以上の酸素原子を含有していてもよく、

$R^6$  および  $R^7$  は独立して、H、直鎖状または分枝鎖状  $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルケニルまたは  $C_1 \sim C_8$ -アルキニルであり、また  $R^6$  または  $R^7$  は、 $R^1$  または  $R^5$  とともに、脂肪族残基により置換されていてもよい炭素環状環を形成していてもよく、

$R^8$  および  $R^9$  は、それぞれ式 I I I で表わされる芳香性エステルを形成する酸  $R^8-COOH$  およびアルコール  $R^9-OH$  の残基である)。

【請求項 2】  $R^6$  が炭素原子 1~4 個を有する脂肪族酸の残基であり、および  $R^9$  が炭素原子 2~20 個を有する脂肪族アルコールの残基である、請求項 1 に記載のフレグランス先駆化合物。

2

【請求項 3】  $R^6$  が  $-CH_3$  であり、および  $R^9$  が炭素原子 2~20 個を有する脂肪族アルコールの残基である、請求項 1 に記載のフレグランス先駆化合物。

【請求項 4】  $R^6$  が炭素原子 5~20 個を有する脂肪族酸の残基であり、および  $R^9$  が炭素原子 1~5 個を有する脂肪族アルコールの残基である、請求項 1 に記載のフレグランス先駆化合物。

【請求項 5】  $R^6$  が炭素原子 5~20 個を有する脂肪族酸の残基であり、および  $R^9$  が  $-CH_2-CH_3$  である、請求項 1 に記載のフレグランス先駆化合物。

10

【請求項 6】  $R^6$  が炭素原子 1~4 個を有する脂肪族酸の残基であり、および  $R^9$  が炭素原子 10~20 個を有するテルペンアルコールの残基である、請求項 1 に記載のフレグランス先駆化合物。

【請求項 7】  $R^6$  が炭素原子 1~4 個を有する脂肪族酸の残基であり、および  $R^9$  がモノテルペンアルコールの残基である、請求項 1 に記載のフレグランス先駆化合物。

20

【請求項 8】  $R^6$  が炭素原子 5~20 個を有する環状脂肪族酸の残基であり、および  $R^9$  が炭素原子 1~5 個を有する脂肪族アルコールの残基である、請求項 1 に記載のフレグランス先駆化合物。

【請求項 9】  $R^6$  が炭素原子 5~20 個を有する環状脂肪族酸の残基であり、および  $R^9$  が  $-CH_2-CH_3$  である、請求項 1 に記載のフレグランス先駆化合物。

【請求項 10】  $R^6$  が炭素原子 1~4 個を有する脂肪族酸の残基であり、および  $R^9$  が 5 個よりも多くの炭素原子を有する芳香族-脂肪族アルコールの残基である、請求項 1 に記載のフレグランス先駆化合物。

30

【請求項 11】  $R^6$  が  $-CH_3$  であり、および  $R^9$  が 5 個よりも多くの炭素原子を有する芳香族-脂肪族アルコールの残基である、請求項 1 に記載のフレグランス先駆化合物。

【請求項 12】 残基  $R^6$  および  $R^7$  の少なくとも一方が、H である、請求項 1 に記載のフレグランス先駆化合物。

【請求項 13】 残基  $R^6$  および  $R^7$  が、H である、請求項 1 に記載のフレグランス先駆化合物。

40

【請求項 14】  $R^6$  および  $R^7$  が H であり、および  $R^1 \sim R^5$  が独立して、H、 $-NO_2$ 、直鎖状または分枝鎖状  $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルケニル、 $C_1 \sim C_8$ -アルキニルまたは  $C_1 \sim C_4$ -アルコキシである、請求項 1 に記載のフレグランス先駆化合物。

【請求項 15】 式 I I で表わされる芳香性ケトンが、1-フェニル-エタノン、2, 4-ジメチルフェニル-エタノン、1-[4-(1, 1-ジメチルエチル)-2, 6-ジメチルフェニル]-エタノン、1-(4-tert-ブチル-3, 5-ジニトロ-2, 6-ジメチル)-エタノンおよび 1-(4-メトキシフェニル)-エタノンから選択される、請求項 1 に記載のフレグランス

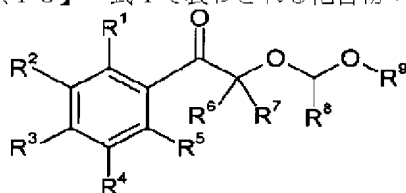
50

ス先駆化合物。

【請求項16】  $R^1$ と $R^2$ 、 $R^2$ と $R^3$ 、 $R^3$ と $R^4$ および $R^4$ と $R^5$ とが一緒になって、脂肪族または芳香族環を形成しており、これらの環は置換または未置換の $C_1\sim C_4$ -アルキル、 $C_1\sim C_4$ -アルケニル、 $C_1\sim C_4$ -アルキニル残基を有していてもよく、また1個または2個以上の酸素原子を含有していてもよい、請求項1に記載のフレグランス先駆化合物。

【請求項17】 式Iで表わされる芳香性ケトンが、  
1-(2-ナフタレニル)-エタノン、4-アセチル-  
6-tert-ブチル-1,1-ジメチル-インダン、  
1-(5,6,7,8-テトラヒドロ-3,5,5,6,8,8-ヘキサメチル-2-ナフタレニル)-エタ  
ノン、1-(5,6,7,8-テトラヒドロ-3',5',5'',8'',8'''-ペンタメチル-2-ナフタレニル)-エタ  
ノン、1-(5,6,7,8-テトラヒドロ-3'-エチル-5'',5'',8'',8'''-テトラメチル-2-ナフタレニル)-エタ  
ノン、1-(2,3-ジ  
ヒドロ-1,1,2,3,3,6-ヘキサメチル-1H-  
インデン-5-イル)-エタノン、1-[2,3-ジ  
ヒドロ-1,1,2,3,6-テトラメチル-3-(1-メ  
チルエチル)-1H-インデン-5-イル]-エタノ  
ン、5-アセチル-1,1,2,3,3-ペンタメチル  
-インダン、1-(5,6,7,8-テトラヒドロ-2-  
ナフタレニル)-エタノンから選択される、請求項1  
に記載のフレグランス先駆化合物。

【請求項18】 式Iで表わされる化合物：



(I)

式中、

$R^1\sim R^5$ は独立して、H、 $-NO_2$ 、直鎖状または分枝鎖状 $C_1\sim C_8$ -アルキル、 $C_1\sim C_8$ -アルケニル、 $C_1\sim C_8$ -アルキニルまたは $C_1\sim C_4$ -アルコキシを表わし、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^2$ と $R^3$ 、 $R^3$ と $R^4$ および $R^4$ と $R^5$ とは一緒になって、1個または2個の脂肪族または芳香族環を形成していてもよく、これらの環は置換または未置換の $C_1\sim C_4$ -アルキル、 $C_1\sim C_4$ -アルケニルまたは $C_1\sim C_4$ -アルキニル残基を有していてもよく、また1個または2個以上の酸素原子を含有していてもよく、 $R^6$ および $R^7$ は独立して、H、直鎖状または分枝鎖状 $C_1\sim C_8$ -アルキル、 $C_1\sim C_8$ -アルケニルまたは $C_1\sim C_8$ -アルキニルであり、また $R^8$ または $R^9$ は、 $R^1$ または $R^5$ とともに、置換または未置換の炭素環状環を形成していてもよく、および $R^8$ および $R^9$ はそれぞれ、一緒

になって芳香性エステルを形成する酸およびアルコールの残基である。

【請求項19】 請求項1～18のいずれかに記載の式Iで表わされる先駆化合物の香料分野における使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、芳香性ケトンおよび芳香性エステルのフレグランス先駆化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】消費者製品に対する香気 (odors) の付与に現在用いられている基本的戦略は、フレグランスを製品中に直接に配合する方法である。しかしながら、この戦略には、数種の欠点がある。フレグランス物質は、過度に揮発性、および／または過度に溶解性であり、従って製造期間中、貯蔵中、および使用中にフレグランスの消失が生じる。多くのフレグランス物質はまた、経過時間にわたり不安定である。これはまた、貯蔵期間中の消失をもたらす。かなり多くの消費者製品において、フレグランスは時間の経過に従いゆっくりと放出されることが望ましい。揮発性の減少、安定性の改良、および徐放性の付与に対する寄与のため、シクロデキストリンを用いる包接複合体およびマイクロカプセル封入が使用されていた。しかしながら、これらの方法は、多くの理由でしばしば成功しない。さらに、シクロデキストリンは高価すぎる。

【0003】従って、1種の芳香性化合物または2種以上の芳香性化合物を制御された様相で送達することができ、所望の香気を延長された期間にわたり維持することができるフレグランス放出系を提供することが望まれている。感覚器官刺激性化合物、特にフレーバー、フレグランスおよび遮蔽剤を送達する先駆化合物は、EP-A 0 936 211に記載されている。この送達系は、光および／または紫外線照射にさらされると、1種または2種以上の香気を発する化合物を放出する。この系を種々の消費者製品に使用すると、放出された芳香性化合物 (1種または2種以上) の延長された期間にわたる認知が導かれる。WO 99/60990は、光にさらされると、芳香性アルコール化合物、アルデヒド化合物またはケトン化合物を放出するフレグランス先駆化合物を開示している。これらのフレグランス先駆化合物を含有する香料組成物は、洗剤、布地柔軟剤、家庭用品、ヘアケア製品などの種々の消費者製品に使用することができる。大衆に受け入れられる香気を有する多くの芳香性化合物は、高い揮発性を有するエステル化合物であり、従って香気を認知できる期間は短い。このようなエステル化合物はアルカリ性環境下に急速に加水分解し、これによりその芳香特性を失う。従って、これらは洗濯製品で、その使用が制限される。

【0004】

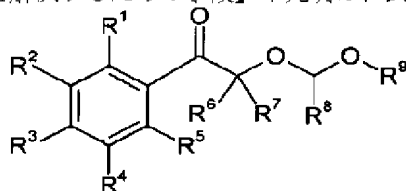
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、揮発



性芳香性エステル化合物の非揮発性先駆化合物を提供することにある。本発明のさらなる目的は、アルカリ性環境下、特に洗濯製品中で安定であるフレグランス先駆化合物を提供することにある。本発明の目的はまた、高度の永続性(substantivity)を備えたフレグランス先駆化合物を提供することにある。本発明のもう一つの目的は、光により活性化され、開裂するフレグランス先駆化合物を提供することにある。本発明の目的はまた、徐放性を備えたフレグランス先駆化合物を提供することにある。

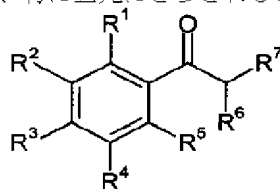
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、式 I



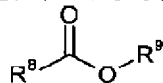
(I)

で表わされるフレグランス先駆化合物に関するが、この化合物は、光、特に屋光にさらされると、式 II :



(II)

で表わされる芳香性ケトンおよび式 III :



(III)

で表わされる芳香性エステルを放出する。

【0006】上記各式において、 $R^1 \sim R^6$ は独立して、H、 $-\text{NO}_2$ 、直鎖状または分枝鎖状  $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルケニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキニルまたは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルコキシを表わし、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^2$ と $R^3$ 、 $R^3$ と $R^4$ および $R^4$ と $R^5$ とは一体になって、1個または2個の脂肪族または芳香族環を形成していてもよく、これらの環は任意により直鎖状または分枝鎖状  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルケニルまたは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキニル残基を有していてもよく、また上記環および残基は、1個または2個以上の酸素原子を含有していてもよく、 $R^6$ および $R^7$ は独立して、H、直鎖状または分枝鎖状  $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルケニル

または  $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキニルであり、また  $R^6$ または $R^7$ は、 $R^1$ または $R^6$ のいずれかとともに、任意により脂肪族残基により置換されていてもよい炭素環状環を形成していてもよい。 $R^6$ および $R^7$ はそれぞれ、式 III で表わされる芳香性エステルを形成する酸  $R^8-\text{COOH}$  およびアルコール  $R^8-\text{OH}$  の残基である。なお、分枝炭素鎖は、多分枝鎖をも包含する。

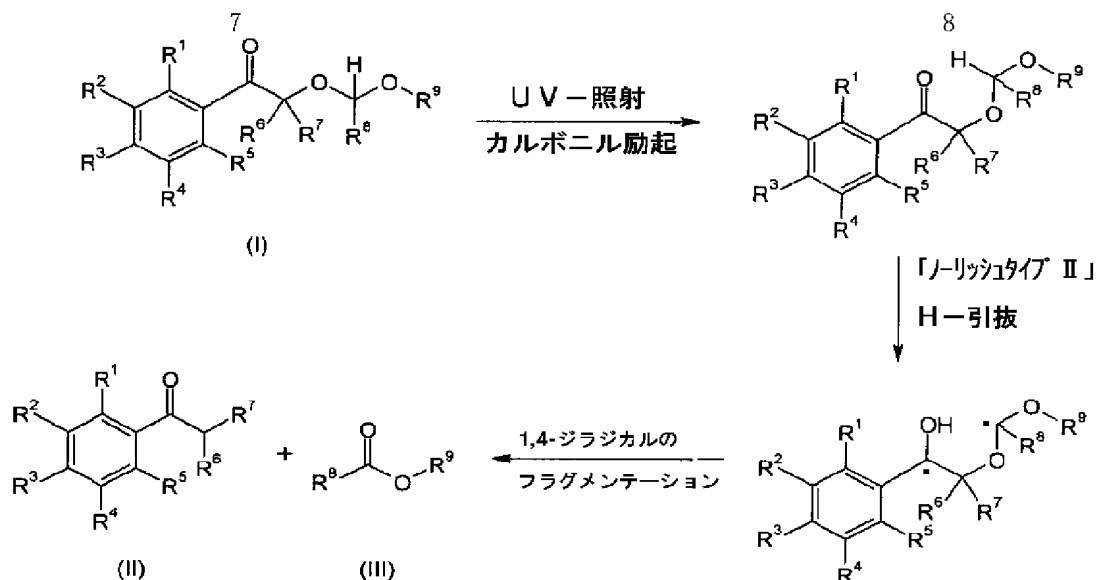
【0007】本発明はまた、式 I で表わされる化合物に関する。式 I で表わされるフレグランス先駆化合物は、光にさらされると、揮発性の式 III で表わされる芳香性エステルおよび式 I で表わされる芳香性ケトンを放出する。本発明による先駆化合物は、アルカリ性環境で安定であり、また高度の永続性を示すことから、これらの化合物は、洗剤および洗濯用途に優れて適している。本発明によるフレグランス先駆化合物は、光、特に屋光にさらされると、ゆっくりと開裂する。上記光からのエネルギーを吸収すると、そのフェナシルアセタールがノリッシュ I 型光反応を受け、式 II で表わされる芳香性ケトンおよび式 III で表わされる芳香性エステルの放出をもたらす。

【0008】上記芳香性化合物の放出は、例えば通常の窓を通して侵入し、紫外線照射に特に富んでいない太陽光にさらされると生じる。明るい太陽光、特に屋外の太陽光にさらす場合、建物内部の室内光にさらされた場合よりも急速に、また大きい程度で、式 II で表わされる芳香性化合物および式 III で表わされる芳香性化合物の放出が生じることは、言うまでもない。本発明による先駆化合物の開裂はまた、適当な照明器具、例えば日焼け用照明器具によっても、開始させることができる。

【0009】フェナシルグリコシド類がノリッシュ I 型光反応を受け、グルコノラクトン化合物および対応するフェナシル化合物を生成することは公知である(Crich 等による Tetrahedron, 1995, 51, 11945~11952)。しかしながら、従来、このようなフェナシルアセタール化合物を芳香性ケトンおよび芳香性エステルを延長された期間にわたり放出することができるフレグランス先駆化合物として使用することは開示も、示唆もなされていない。

【0010】式 I で表わされるフレグランス先駆化合物の光反応には、第一段階における、ケト基による光の吸収、それに次ぐアセタール-H原子の引抜、およびそれに引き続く、生成する1, 4-ジラジカルの開裂を包含する(スキームA)。このフレグランス先駆化合物の芳香族残基は、ケト基の最大吸収値  $\lambda_{\text{max}}$  に影響を及ぼすため、この光反応で重要な役割を果たす。従って、当該フレグランス先駆化合物の開裂性は、置換基  $R^1 \sim R^6$  を変えることによって修正することができる。

【0011】



スキーム A

【0012】式 I I で表わされる芳香性アリールアルキルケトン化合物は、当業者に周知である。式 I I で表わされる芳香性ケトン化合物は、香料または香気付与物品の構成に有用な成分なので当業者に知られている化合物である。非制限的例として、上記アリールアルキルケトン化合物には、アセトアニソール（1-（4-メトキシフェニル）-エタノン） [Givaudan Roure (International) SA、Vernier, スイス国]、アセトフェノン（1-フェニル-エタノン） [Haarmann & Reimer, GmbH, ドイツ国]、クリソライド (Crysolide)（登録商標）（4-アセチル-6-tert-ブチル-1,1-ジメチル-インダン） [Givaudan Roure (International) SA、Vernier, スイス国]、ジメチルアセトフェノン（1-（2,4-ジメチルフェニル）-エタノン） [Fluka AG, Buchs, スイス国]、フィクソライド (Fixolide)（登録商標）（1-（5,6,7,8-テトラヒドロ-3,5,5,6,8,8-ヘキサメチル-2-ナフタレニル）-エタノン） [Givaudan Roure (International) SA、Vernier, スイス国]、フロラントン T (Florantone T)（登録商標）（1-（5,6,7,8-テトラヒドロ-2-ナフタレニル）-エタノン） [Takasago Perfumery Co., 日本国]、グラセノン 34 (Grassenone 34)（登録商標）（3-メチル-1-（4-メチルフェニル）-4-ヘキセン-1-オン） [Keemia Institute, Tallin, USSR]、イソプロピルインダノン（2-（1-メチルエチル）-インダノン） [Givaudan Roure (International) SA、Vernier, スイス国]、ラボナックス (Lavonax)（登録商標）（1-フェニル-4-ペンテン-1-オン）

[International Flavors & Fragrances, 米国]、ムスク F (musk F)（5-アセチル-1,1,2,3,3-ペンタメチル-インダン） [CNNP]、ムスク ケトン (Musk ketone)（登録商標）（4-tert-ブチル-3,5-ジニトロ-2,6-ジメチル-アセトフェノ

ン） [Givaudan Roure (International) SA、Vernier, スイス国]、ノバライド (Novalide)（登録商標）（1,6,7,8-テトラヒドロ-1,4,6,6,8,8-ヘキサメチル-インダセン-3(2H)-オン） [Givaudan Roure (International) SA、Vernier, スイス国]、オランジャー クリスタルス (Oranger Crystals)（登録商標）（1-（2-ナフタレニル）-エタノン） [Givaudan Roure (International) SA、Vernier, スイス国]、オリノックス (Orinox)（登録商標）（1-[4-（1,1-ジメチルエチル）-2,6-ジメチルフェニル]-エタノン） [Polak's Frutal Works BV, オランダ国]、ファントライド (Phantolide)（登録商標）（1-（2,3-ジヒドロ-1,1,2,3,3,6-ヘキサメチル-1H-インデン-5-イル）-エタノン） [Polak's Frutal Works BV, オランダ国]、プロピオフェノン（1-フェニル-プロパノン） [Haarmann & Reimer, GmbH, ドイツ国]、トラセオライド 100 (Traseolide 100)（登録商標）（1-[2,3-ジヒドロ-1,1,2,6-テトラメチル-3-（1-メチルエチル-1H-インデン-5-イル）-エタノン） [Quest International, オランダ国]、ベルノライド (Vernolide)（登録商標）（1-（5,6,7,8-テトラヒドロ-3',5',5',8',8'-ペンタメチル-2-ナフタレニル）-エタノン） [Givaudan Roure (International) SA、Vernier, スイス国]、ベルサライド (Versalide)（登録商標）（1-（5,6,7,8-テトラヒドロ-3'-エチル-5',5',8',8'-テトラメチル-2-ナフタレニル）-エタノン） [Givaudan Roure (International) SA、Vernier, スイス国]、ビタライド (Vitalide)（登録商標）（1-（ヘキサヒドロジメチル-1H-ベンズインデニル）-エタノン） [Takasago Perfumery Co., 日本国] が包含される。

【0013】上記リストが具体例であって、本発明が式

IIで表わされる多くの別種の芳香性ケトン化合物に関連するものであることは、当業者にとって明白である。追加の式IIで表わされる芳香性ケトン化合物には、例えば「香料およびフレーバー化学」(“Perfume and Flavor Chemicals”), S.Arctander Ed., Vol. I & II, Allures Publishing Corporation, Carol Stream, USA, 1994 およびK. Bauer, D. Garbe およびH. Surburg, Eds., 「慣用のフレグランスおよびフレーバー物質」(Common Fragrance and Flavor Materials) Wiley-VCH, 3版, Weinheim, 1997 に記載されている。

【0014】式IIIで表わされる芳香性エステル化合物は、重要な種類の香料原材料を代表し、多くの構造上の変化を有する化合物を包含する。式IIIで表わされる芳香性エステル化合物は、ほとんど全部の果実の香りおよびアロマに関与し、香料または香り付与物品の構成に有用な成分であることが知られている。例として、以下にそのようなエステルの非制限的なリストを挙げる。

【0015】大部分の式IIIで表わされる脂肪族エステル化合物は、アセテート化合物であるか、またはアルコール成分としてエタノールを含有する。このような式IIIで表わされるエステル化合物の例には、アミルブチレート、ブチル2-メチルペンタノアート、3, 7-ジメチルオクタノ-3-イルアセテート、エチル2-メチルブチレート、ヘキシルアセテート、ヘキシルイソブチレートおよびイソプロピル2-メチルブチレートがある。

【0016】非環状テルペンアルコール、例えばゲラニオール、リナロールおよびシトロネロールの低級脂肪酸エステル化合物、および環状テルペンアルコール、例えばメントール、 $\alpha$ -テルピネオール、ボルネオールおよびガジオールの低級脂肪酸エステル化合物は、フレグランス物質として、またフレーバー物質として、両方で重要であり、式IIIで表わされるエステル化合物に包含される。

【0017】種々の式IIIで表わされる環状脂肪族エステル化合物は、香料科学で広く用いられており、非制限的例には、アグルメックス(Agrumex) (登録商標) (2-tert-ブチルシクロヘキシルアセテート)

[Haarmann & Reimer, GmbH, ドイツ国]、ベルテネックス(Vertenex) (登録商標) (4-tert-ブチルシクロヘキシルアセテート) [International Flavors & Fragrances, 米国]、ベルジルアセテート(Verdylacetate) (登録商標) (4, 7-メタノ-3a, 4, 5, 6, 7, 7a-ヘキサヒドロ-5(6)-インデニルアセテート) [Givaudan Roure(International) SA, Vernier, スイス国]、ギベスコン(Givescone) (登録商標) (エチル2-エチル-6, 6-ジメチル-2-シクロヘキセンカルボキシレートおよびエチル2, 3, 6, 6-テトラメチル-2-シクロヘキセンカルボキシレート)

[Givaudan Roure(International) SA, Vernier, スイス

国]、シクロガルバナート(Cyclogalbanat) (登録商標) (アリルシクロヘキシルオキシアセテート) [DRAGOCO Gerberding & Co. AG, ドイツ国]、メチルジャスモネート(Methyl jasmonate) (登録商標) (3-オキソ-2-(シス-ペンテニル)シクロペンタン酢酸メチルエステル) [Firmenich S.A., スイス国] およびヘジオン(Hedion) (登録商標) (メチル(3-オキソ-2-ペンチルシクロペンチル)アセテート) [Firmenich S.A., スイス国] がある。

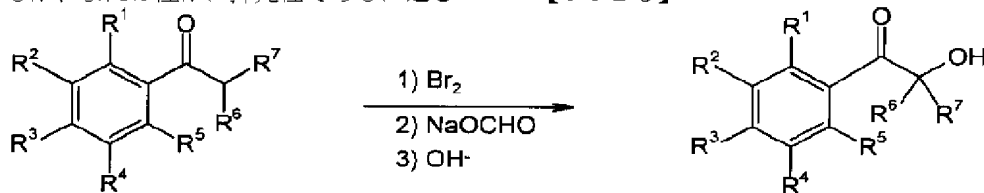
10 【0018】香料に用いられるその他の重要な式IIIで表わされるエステル化合物は、芳香族-脂肪族アルコールと脂肪族酸とから誘導される化合物である。これらの化合物は、特徴のある香り物性を有する。このカテゴリーに属する重要なエステル化合物は、例えばベンジルアセテート、フェネチルアセテート、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルフェネチルアセテートおよびシンナミルアセテートである。上記式IIIで表わされるエステル化合物の多くは、好ましい香気を有するが、むしろ高い揮発性を有する。これは、典型的な果実の香気を示す脂肪族エステル化合物について、および心地良い柑橘類様でフローラルな香気を有する非環状テルペンアルコールの低級脂肪酸エステル化合物について、特に真実である。このような揮発性エステルの例には、例えばシス-3-ヘキセニルアセテートがある。例えば、洗濯工程のすすぎサイクルにおいて布地柔軟剤を用いて布地の表面に施されたシス-3-ヘキセニルアセテートは、布地柔軟剤中のシス-3-ヘキセニルアセテートの濃度に応じて、1時間または2時間の短い経過時間に認知できるのみである。

30 【0019】本発明によるフレグランス先駆化合物は、非揮発性であるか、または僅かに揮発性であるに過ぎない。式IIで表わされる芳香性ケトン化合物および式IIIで表わされる芳香性エステル化合物は、光、特に屋光にさらされた場合にのみ放出される。この光化学的分解は、数日および数週間にわたり認知できる量の芳香性化合物を提供する。この期間は、中でも、施用される先駆化合物の量または濃度、光にさらされる期間、その強度およびその波長に依存する。式IIIで表わされる芳香性エステル化合物は、特にアルカリ性製品中で、式R<sup>o</sup>COOHで表わされる酸および式R<sup>o</sup>OHで表わされるアルコールへの加水分解を受ける傾向にある。従って、このようなエステル化合物を含む多くのフレグランスアコード、例えば果実様アコードは、このような製品に付与することはできない。

50 【0020】現在の消費者は、性能に基づくばかりでなく、また香気に基づいて、或る製品を選択する。前記から、種々のフレグランスアコードをアルカリ性pHを有する製品に導入するための化合物が望まれていることは明白である。本発明によるフレグランス先駆化合物は、これらの化合物が非揮発性であるか、または僅かに揮発性であるに過ぎず、またアルカリ性および中性pHを有

する消費者製品中で化学的に安定であるという利点を有する。粉末洗剤に添加された式 I で表わされる先駆化合物は、貯蔵期間中、粉末洗剤中で安定である。洗いサイクル（アルカリ性 pH）およびすすぎサイクル（中性 pH）の期間中、この先駆化合物は布地表面上に沈着される。式 I I で表わされる芳香性ケトン化合物および式 I I I で表わされる芳香性エステル化合物の放出が開始されるのは、この布地が光にさらされた場合にのみ、例えば太陽の下で並べて乾燥されている期間中、だけである。

【0021】上記したように、式 I I I で表わされるエステル化合物、特に脂肪族エステル化合物は、むしろ揮発性化合物である。さらにまた、これらの化合物は水溶性であり、従って洗剤中に直接に導入された場合、洗い／すすぎサイクル期間中に或る程度失われる。式 I で表わされるフレグランス先駆化合物は、これらの化合物が相違する基質上で、特に布地上で良好な永続性を有するという利点を有する。さらにまた、これらの先駆化合物は非揮発性であるか、または僅かに揮発性であるに過ぎ\*



スキーム I

【0024】第一の方法による場合、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン中間体を、酸条件下に、ビニルエーテルと反応させ、所望の式 I で表わされる先駆化合物を生成させる。このビニルエーテル化合物は、アルデヒド  $R^8CHO$  の ※30



スキーム I I

【0026】第二の方法による場合、 $\alpha$ -ヒドロキシケトンを用いて、対応するビニルエーテル 50

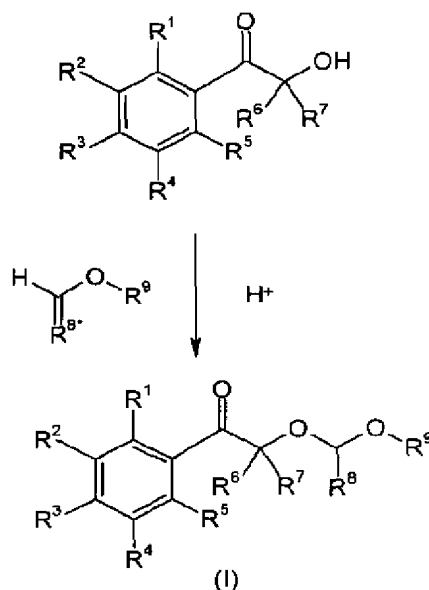
※ ず、従って貯蔵期間中における消失は生じない。本発明による先駆化合物を用いることによって、低い永続性を有する式 I I I で表わされる高度に揮発性のエステル化合物を、成功裏に施用し、長期間持続する心地好い香気を得ることができる。この揮発性エステル化合物は、式 I で表わされる先駆化合物を洗いサイクル中に布地上に施用した後、その場で生成される。

【0022】本発明による先駆化合物において、式 I I で表わされる芳香性ケトン化合物から誘導される部分は、3つの利点をもたらす：これは式 I で表わされる先駆化合物に安定性および永続性を導入し、光により活性化されると芳香物性を示す。本発明によるフレグランス先駆化合物は、2種の方法により有利に調製することができる。これらの方法は両方ともに、出発物質として、 $\alpha$ -ヒドロキシケトンを使用する。後者の化合物は、スキーム I に示されているように、対応する芳香性ケトン化合物を臭素化し、次いでギ酸ナトリウムで処理し、次いで加水分解することにより製造される：

【0023】

※ アセタールおよびアルコール  $R^9OH$  から得られる。この合成をスキーム I I に示す：

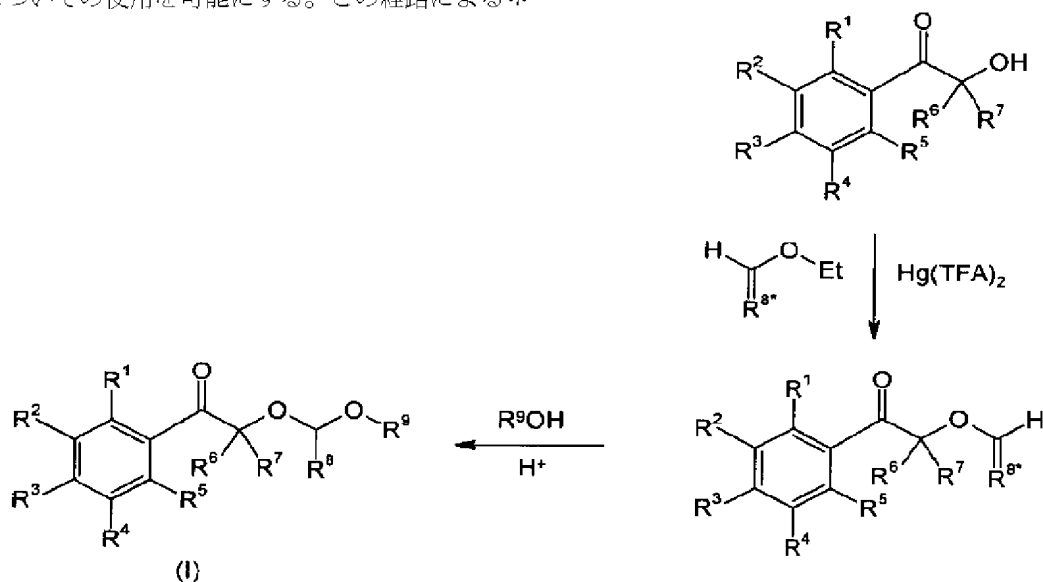
【0025】



に変換する。このビニルエーテルを次いで、式 I I I で表わされる芳香性エステル化合物が誘導されるアルコー

ル $R^9$  OHとカップリングさせる。この方法は、格別に種々のアルコール化合物、すなわち残基 $R^9$ 、特にアリル系残基についての使用を可能にする。この経路による\*

\* 合成を、スキーム I I I に例示する：  
【0027】



スキーム III

【0028】本発明による好適先駆化合物は、式 I I I において、 $R^6$ が炭素原子 1～4 個を有する脂肪族酸の残基であり、および $R^9$ が炭素原子 2～20 個を有する脂肪族アルコールの残基である脂肪族エステル化合物を放出する化合物である。最も好ましい先駆化合物は、酢酸、すなわち $R^6$ が $-CH_3$ である化合物から誘導されるエステルを放出する化合物である。他の好適先駆化合物は、 $R^6$ が炭素原子 5～20 個を有する脂肪族酸の残基であり、および $R^9$ が炭素原子 1～5 個を有する脂肪族アルコールの残基である化合物を包含する。最も好ましい先駆化合物は、エタノールから誘導されるエステル、すなわち $R^9$ が $-CH_2CH_3$ であるエステルを放出する化合物である。

【0029】他の好ましい先駆化合物は、 $R^6$ が炭素原子 1～4 個を有する脂肪族酸の残基であり、および $R^9$ が炭素原子 10～20 個を有するテルペンアルコールの残基である化合物を包含する。最も好ましい化合物は、アルコールがモノテルペンアルコールである化合物である。他の好ましい先駆化合物は、 $R^6$ が炭素原子 5～20 個を有する環状脂肪族酸の残基であり、および $R^9$ が炭素原子 1～5 個を有する脂肪族アルコールの残基である化合物を包含する。最も好ましい先駆化合物は、アルコールがエタノールである化合物である。他の好ましい先駆化合物は、 $R^6$ が炭素原子 1～4 個を有する脂肪族酸の残基であり、および $R^9$ が 5 個よりも多くの炭素原子を有する芳香族-脂肪族アルコールの残基である化合物を包含する。最も好ましい先駆化合物は、 $R^6$ が $-CH_3$ である酢酸から誘導されるエステルを放出する化合物

物である。

【0030】他の好ましい先駆化合物は、基 $R^6$ または $R^7$ の少なくとも一方が H である化合物を包含する。最も好ましい先駆化合物は、 $R^6$ および $R^7=H$ である化合物である。これらの先駆化合物は開裂すると、式 I I で表わされる芳香性ケトン化合物を放出し、この場合の上記ケトンは、アリールメチルケトンである。他の好ましい先駆化合物は、 $R^6$ および $R^7=H$ であり、および $R^1 \sim R^5$ が独立して、水素、 $-NO_2$ 、直鎖状または分枝鎖状 $C_1 \sim C_6$ アルキル、アルケニル、アルキニル、および $C_1 \sim C_4$ アルコキシを表わす化合物を包含する。最も好ましい先駆化合物は、式 I I で表わされる芳香性ケトン化合物を放出する化合物であって、上記芳香性ケトンが、1-フェニル-エタノン、2, 4-ジメチルフェニル-エタノン、1-[4-(1, 1-ジメチルエチル)-2, 6-ジメチルフェニル]-エタノン、1-(4-tert-ブチル-3, 5-ジニトロ-2, 6-ジメチル)-エタノンおよび1-(4-メトキシフェニル)-エタノンから選択される上記化合物である。

【0031】他の好ましい先駆化合物は、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^2$ と $R^3$ 、 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^4$ と $R^5$ が一緒になって、脂肪族または芳香族環（この環は、置換または未置換の $C_1 \sim C_4$ アルキル、アルケニル、アルキニル残基を含有していてもよく、また 1 個または 2 個以上の酸素原子を含有していてもよい）を形成している化合物を包含する。最も好ましい先駆化合物は、式 I I で表わされる芳香性ケトン化合物を放出する化合物であって、上記芳香性ケトン化合物が、1-(2-ナフタレニル)-エタノン、4-ア

セチル-6-tert-ブチル-1, 1-ジメチル-インダン、1-(5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-3, 5, 5, 6, 8, 8-ヘキサメチル-2-ナフタレニル)-エタノン、1-(5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-3', 5', 5', 8', 8'-ペンタメチル-2-ナフタレニル)-エタノン、1-(5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-3'-エチル-5', 5', 8', 8'-テトラメチル-2-ナフタレニル)-エタノン、1-(2, 3-ジヒドロ-1, 1, 2, 3, 3, 6-ヘキサメチル-1H-インデン-5-イル)-エタノン、1-[2, 3-ジヒドロ-1, 1, 2, 6-テトラメチル-3-(1-メチルエチル)-1H-インデン-5-イル]-エタノン、5-アセチル-1, 1, 2, 3, 3-ペンタメチル-インダン、1-(5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-2-ナフタレニル)-エタノンから選択される。

【0032】式Iで表わされる化合物は、光にさらされると開裂し、式IIで表わされる芳香性ケトン化合物および式IIIで表わされる芳香性エステル化合物を提供することから、これらの化合物は増強された芳香物性、特に長期間にわたり持続する心地好い香気を有する性質を有する有用な消費者製品の開発を可能にする。従って、本発明はまた、式Iで表わされる化合物の全部を、芳香性化合物の先駆化合物として使用することに関する。本発明によるフレグランス先駆化合物は、前記芳香性化合物の延長された期間にわたる一定の放出が望まれる製品の全部に使用することができる。従って、これらの先駆化合物は、官能性香料に、施用中または施用後に太陽光にさらされる製品に特に有用である。

【0033】本発明による化合物は、機能的香料、及び精香料製造において、すなわち精フレグランス、工業製品、企業製品、家庭用品および個人向けケア用品に、フレグランス先駆化合物として使用することができる。当該フレグランス先駆化合物を添加することができる工業製品、企業製品および家庭用品には、全部の種類の洗剤、窓クリーナー、硬質表面クリーナー、全目的用クリーナーおよび家具磨き用品がある。これらの製品は、液体または固体、例えば粉末またはタブレットであることができる。本発明によるフレグランス先駆化合物を含有する製品で処理された布地および表面は、慣用のクリーナーにより洗浄された場合に比較して、光にさらされると、かなり長期間にわたり新鮮で清浄な香気を発散する。このような洗剤で洗浄された布地または織物は、暗い場所、例えばワードローブ内に数週間保存した後でさえも、芳香性化合物を放出する。

【0034】本発明による先駆化合物はまた、全部の種類のボディケア用品の用途で有用である。特に対象となる製品は、ヘアケア製品、例えばシャンプー、コンディショナーおよびヘアスプレー、ならびに皮膚手入れ用品、例えば化粧品、および特に日焼け防止用製品であ

る。前記例が例示するためのものであって、制限するものではないことは勿論のことである。本発明による先駆化合物を添加することができる、多くのその他の製品には、石鹸、浴用およびシャワー用ゲル、デオドラントおよびさらに香水およびコロソニル類が含まれる。本発明による先駆化合物は、単独で使用することができ、または当業者に公知の別種の芳香成分、溶剤または助剤と組合わせて使用することができる。このような成分は、例えば「香料およびフレーバー化学」(“Perfume and Flavor Chemicals”), S.Arctander Ed., Vol. I & II, Allured Publishing Corporation, Carol Stream, USA, 1994 に記載されており、天然又は合成起源の芳香化合物および天然産物の精油(エッセンシャルオイル)を包含する。

【0035】各種の前記製品に配合される式Iで表わされる先駆化合物の量は、広い範囲内で変化する。この量は、放出される芳香性化合物の性質、当該先駆化合物が添加される製品の性質、および所望の香気付与効果に依存する。本発明による先駆化合物を香料調合補助成分、溶剤または助剤と混合して使用する場合、この使用量はまた、指定の組成物中の補助成分に応じて変化する。典型的濃度は、製品の0.01~5重量%の程度である。

#### 【0036】

【実施例】下記の非制限的な例は、本発明の態様をさらに説明するものである。次の化学物質は、市場供給源から入手した：プロモ-アセトナフトン、プロモ-アセトアニソール、ギ酸ナトリウム、トリフルオロ酢酸、エチルビニルエーテル、トリフルオロ酢酸水銀塩、2-フェニル-エタノール、シス-3-ヘキセノール、3, 5, 5-トリメチル-ヘキサノール、ヘキサノール、3-フェニル-プロパノール、シトロネロール、3, 7-ジメチル-3-オクタノール、4-tert-ブチル-シクロヘキサノール、 $\beta$ -メトキシステレン。 $\alpha$ -プロモ-フィクソライドは、R.M.Cowper, L.H.DavidsonによるOrg.Synth.Coll., Vol.II, 1943, 480~481に従い、フィクソライド(Fixolide)(登録商標)から調製した。NMR: カプリング定数Jの数値は、ヘルツ(Hz)で示されている。

#### 【0037】例1

フェナシルアセタール化合物の製造

1. ヒドロキシアセトフェノン化合物の一般的製造方法  
水性エタノール(85%, 150ml)中の対応するプロモ-アセトフェノン(0.05mmol)およびギ酸ナトリウム(17g, 0.25mol, 5当量)の懸濁液を、反応が完了するまで(TLC)、加熱還流させた。エタノールの大部分を蒸発させ、この混合物をMTBE(80ml)と水(70ml)とに分配させた。この有機相を分離し、次いで飽和NaHCO<sub>3</sub>水溶液およびブラインで洗浄した。溶媒を減圧で除去し、MgSO<sub>4</sub>上で乾燥させた後、粗製生成物を固形物として得た。この生成物をエタノールから再結晶させて得た。

【0038】2-ヒドロキシ-1-(4-メトキシフェニル)-エタノン \* 一般的方法に従い得られた。  
\* 融点: 104~105℃。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.48 (t, 1H, J 4); 4.82 (d, 2H, J 4); 6.95-7.0 (m, 2H); 7.85-7.95 (m, 2H).

IR (ν<sub>max</sub>, cm<sup>-1</sup>, ニート): 3415m, 2929w, 1672s, 1603s.

MS [m/z (EI)]: 166 (M<sup>+</sup>, 4), 155 (100), 77 (28).

【0039】1-(3, 5, 5, 6, 8, 8-ヘキサメチル-5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-ナフタレン-2-イル)-2-ヒドロキシ-エタノン ※ 一般的方法に従い得られた。  
※ 融点: 81~82℃。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.0 (d, 3H, J 6.8); 1.08 (s, 3H); 1.26 (s, 3H); 1.31 (s, 3H); 1.33 (s, 3H); 1.41 (dd, 1H, J 13.2, 2.4); 1.63 (dd, 1H, J 13.2, 13.2); 1.8-1.95 (m, 1H); 2.54 (s, 3H); 4.76 (s, 2H); 7.26 (s, 1H); 7.57 (s, 1H).

IR (ν<sub>max</sub>, cm<sup>-1</sup>, ニート): 3447w, 2963m, 2911m, 1675s, 1607w.

MS [m/z (EI)]: 274 (M<sup>+</sup>, 3), 243 (100).

【0040】2-ヒドロキシ-1-ナフタレン-2-イル-エタノン ★ 一般的方法に従い得られた。  
★ 融点: 114~115℃。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.59 (t, 1H, J 4.4); 5.02 (d, 2H, J 4.4); 7.55-7.7 (m, 2H); 7.85-8.0 (m, 4H); 8.43 (s, 1H).

IR (ν<sub>max</sub>, cm<sup>-1</sup>, ニート): 3428m, 3391m, 3051w, 2931w, 1680s, 1627m.

MS [m/z (EI)]: 186 (M<sup>+</sup>, 12), 155 (75), 127 (100), 40 (26), 28 (41).

【0041】2. アルキルビニルエーテル化合物の一般 30 ☆ 注ぎ入れた。分離した水性相をMTBEで抽出し、集めた有機層をブラインで洗浄し、次いでMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させた。濃縮後、この粗製油状物を減圧下で蒸留し、所望の生成物を無色油状物として得た。

エチルビニルエーテル (50ml, 1mol, 5当量) 中のアルコール (0.1mol) およびトリフルオロ酢酸水銀 (II) 塩 (4mmol, 0.04当量) の溶液を、反応が完了するまで (TLC, GC)、加熱還流させた。エチルビニルエーテルを蒸発させ、この残留物をMTBEで稀釈し、次いで飽和NaHCO<sub>3</sub>水溶液中に ☆

【0042】ヘキシルオキシエテン 一般的方法に従い得られた。

沸点<sup>170mm</sup>: 89℃。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.9 (t, 3H, J 6.8); 1.25-1.42 (m, 6H); 1.6-1.7 (m, 2H); 3.67 (t, 2H, J 6.8); 3.96 (dd, 1H, J 6.8, 2); 4.16 (dd, 1H, J 14.4, 2); 6.46 (dd, 1H, J 14.4, 6.8).

IR (ν<sub>max</sub>, cm<sup>-1</sup>, ニート): 3119w, 2957s, 2932s, 2861m, 1740w, 1636m, 1611s.

MS [m/z (EI)]: 128 (M<sup>+</sup>, 1), 56 (34), 55 (23), 43 (100), 41 (39).

【0043】(2-ビニルオキシエチル)-ベンゼン 一般的方法に従い得られた。

19

20

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.96 (t, 2H, *J* 7.2); 3.88 (t, 2H, *J* 7.2); 3.99 (dd, 1H, *J* 6.8, 2); 4.18 (dd, 1H, *J* 14.4, 2); 6.46 (dd, 1H, *J* 14.4, 6.8); 7.19-7.32 (m, 5H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニート): 3028m, 2947m, 2872m, 1636m, 1615s.

**MS** [*m/z* (EI)]: 148 (M<sup>+</sup>, 1), 105 (100), 104 (36), 79 (21), 77 (21).

【0044】 (3, 5, 5-トリメチルーヘキシルオキシ \* 一般的方法に従い得られた。

シ) -エテン

\*10 沸点<sub>45bar</sub> : 95℃。

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.9 (s, 9H); 0.95 (d, 3H, *J* 6.4); 1.05-1.27 (m, 2H); 1.42-1.52 (m, 1H); 1.6-1.7 (m, 2H); 3.68 (t, 2H, *J* 6.4); 3.96 (dd, 1H, *J* 7, 2); 4.16 (dd, 1H, *J* 15, 2); 6.46 (dd, 1H, *J* 15, 7).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニート): 2955s, 2870m, 1649m, 1635m, 1610m.

**MS** [*m/z* (EI)]: 170 (M<sup>+</sup>, 1), 71 (23), 70 (24), 69 (21), 57 (100), 41 (22).

【0045】 1-ビニルオキシヘキサ-3 (Z) -エ ※ 一般的方法に従い得られた。

ン

※ 沸点<sub>140bar</sub> : 86℃。

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.97 (t, 3H, *J* 7.2); 2.0-2.1 (m, 2H); 2.37-2.45 (m, 2H); 3.68 (t, 2H, *J* 7.2); 3.98 (dd, 1H, *J* 6.8, 2); 4.18 (dd, 1H, *J* 14.4, 2); 5.3-5.4 (m, 1H); 5.47-5.55 (m, 1H); 6.46 (dd, 1H, *J* 14.4, 6.8).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニート): 3011w, 2965m, 2934m, 2874m, 1740w, 1636m, 1613m.

**MS** [*m/z* (EI)]: 126 (M<sup>+</sup>, 1), 83 (21), 70 (45), 67 (34), 55 (100), 41 (45).

【0046】 (1-エチルー1, 5-ジメチルーヘキシ ★ 一般的方法に従い得られた。

ルオキシ) -エテン

★ 沸点<sub>15bar</sub> : 88~90℃。

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.85-0.9 (m, 9H); 1.12-1.6 (m, 9H); 1.18 (s, 3H); 4.01 (d, 1H, *J* 6.4); 4.40 (dd, 1H, *J* 13.6, 0.4); 6.41 (dd, 1H, *J* 13.6, 6.4).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニート): 3010w, 2940s, 2860m, 1625s.

**MS** [*m/z* (EI)]: 184 (M<sup>+</sup>, 1), 85 (51), 71 (59), 69 (20), 57 (100), 55 (31), 43 (83), 41 (32), 29 (23).

【0047】 2, 6-ジメチルー8-ビニルオキシオ 一般的方法に従い得られた。

クタ-2-エン

沸点<sub>15bar</sub> : 98℃。



21

22

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.82 (d, 3H, J 8); 1.05-1.7 (m, 5H); 1.51 (s, 3H); 1.59 (s, 3H); 1.8-2.0 (m, 2H); 3.57-3.65 (s, 2H); 3.87 (dd, 1H, J 8, 4); 4.07 (dd, 1H, J 16, 4); 4.97-5.05 (m, 1H); 6.37 (dd, 1H, J 16, 8).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニート): 2960m, 2927w, 1636w, 1610m.

**MS** [ $m/z$  (EI)]: 182 (M<sup>+</sup>, 1), 181 (1), 123 (22), 95 (36), 82 (28), 81 (37), 69 (100), 68 (22), 67 (33), 55 (47), 41 (64).

【0048】 (3-ビニルオキシプロピル) -ベンゼン \* グラファイ (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ヘキサン) に付した。

一般的方法に従い得た。粗製生成物は次いで、クロマト\*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.9-2.05 (m, 2H); 2.72 (t, 2H, J 7.6); 3.68 (t, 2H, J 6.4); 3.98 (dd, 1H, J 6.8, 2); 4.16 (dd, 1H, J 14.4, 2); 6.48 (dd, 1H, J 14.4, 6.8); 7.15-7.35 (m, 5H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニート): 3027w, 2946w, 2870w, 1636m, 1613s.

**MS** [ $m/z$  (EI)]: 162 (M<sup>+</sup>, 1), 118 (52), 117 (30), 91 (100).

【0049】 1-*t*-ブチル-4-ビニルオキシシクロヘキサン ※ 一般的方法に従い得た。

※ 沸点<sub>15mm</sub>: 95°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.8-0.9 (m, 9H); 0.95-1.1 (m, 2H); 1.1-1.45 (m, 4H); 1.5-1.6 (m, 1H); 1.75-1.85 (m, 1H); 1.9-2.13 (m, 2H); 3.57-3.67 (m, 0.6H); 3.95-4.05 (m, 1.4H); 4.28 (dd, 1H, J 14, 1.2); 6.27-6.37 (m, 1H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニート): 2943s, 2865m, 1633m, 1607w.

**MS** [ $m/z$  (EI)]: 182 (M<sup>+</sup>, 4), 83 (46), 69 (23), 57 (100), 55 (23), 41 (25).

【0050】 3. フェナシルアセタール化合物 (I、フ

レグランス先駆化合物) の一般的方法  
トルエン (10 ml) 中の  $\alpha$ -ヒドロキシアセトフェ  
ノン (20 mmol) の懸濁液に、アルキルビニルエー  
テル (2 当量) を添加し、次いでトリフルオロ酢酸 (2  
または 3 滴、~0.01 当量) を添加した。この混合物  
を 50°C で加熱した。反応が完了した時点で (TL  
C)、MTBE で希釈し、次いで飽和 NaHCO<sub>3</sub> (水  
溶液) 中に注ぎ入れた。水性相を分離し、MTBE で抽

出し、集めた有機層をブラインで洗浄し、次いで MgSO<sub>4</sub> 上で乾燥させた。溶媒の蒸発後に得られた粗製生成物を、クロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ヘキサン) により精製し、所望の生成物を無色~淡黄色油状物として得た。

【0051】 2- (1-エトキシエトキシ) -1- (4-メトキシフェニル) -エタノン (1)  
溶媒を使用しないで、一般的方法に従い得た。精製は必要であった。

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.19 (t, 3H, *J* 7.2); 1.4 (d, 3H, *J* 5.2); 3.5-3.7 (m, 2H); 3.87 (s, 3H); 4.77 (m, 2H); 4.91 (q, 1H, *J* 5.6); 6.9-7.0 (m, 2H); 7.9-8.0 (m, 2H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニート): 2977w, 1693m, 1601s, 1576m, 1512.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 219 (11796), 273 (17127).

**MS** [*m/z* (EI)]: 237 (M<sup>+</sup>), 135 (100), 77 (26).

【0052】 1-(4-メトキシフェニル)-2- 10\* 溶媒を使用しないで、一般的方法に従い得た。

(1-フェネチルオキシエトキシ)-エタノン (2) \*

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.37 (d, 3H, *J* 5); 2.8-2.9 (m, 2H); 3.65-3.9 (m, 2H); 3.87 (s, 3H); 4.42-4.62 (m, 2H); 4.89 (q, 1H, *J* 5); 6.87-6.95 (m, 2H); 7.1-7.3 (m, 5H); 7.75-7.85 (m, 2H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニート): 2987m, 2936m, 2840m, 1693s, 1601s, 1575m, 1512m.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 276 (15042).

**MS** [*m/z* (EI)]: 314 (M<sup>+</sup>), 150 (44), 135 (86), 105 (100), 77 (29).

【0053】 2-(1-ヘキサ-3(Z)-エニルオキシ ※タノン (3)

シ-エトキシ)-1-(4-メトキシフェニル)-エ ※ 溶媒を使用しないで、一般的方法に従い得た。

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.95 (t, 3H, *J* 7.5); 1.4 (d, 3H, *J* 6); 1.95-2.15 (m, 2H); 2.25-2.4 (m, 2H); 3.4-3.7 (m, 2H); 3.87 (s, 3H); 4.8 (m, 2H); 4.92 (q, 1H, *J* 6); 5.25-5.55 (m, 2H); 6.9-7.0 (m, 2H); 7.9-8.0 (m, 2H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニート): 2963m, 2934m, 2874m, 1695m, 1602s, 1576m, 1512m.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 219 (11211), 273 (16231).

**MS** [*m/z* (EI)]: 292 (M<sup>+</sup>, 1), 150 (27), 135 (100), 83 (75), 55 (57).

【0054】 1-(4-メトキシフェニル)-2- エトキシ]-エタノン (4)

[1-(3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ)- 溶媒を使用しないで、一般的方法に従い得た。

25

26

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.8-0.95 (m, 3H); 0.86 (s, 9H); 1.0-1.35 (m, 3H); 1.41 (d, 3H, *J* 5); 1.45-1.7 (m, 2H); 3.4-3.7 (m, 2H); 3.89 (s, 3H); 4.65-4.7 (m, 2H); 4.9 (q, 1H, *J* 5); 5.05-5.1 (m, 1H); 6.9-7.0 (m, 2H); 7.9-8.0 (m, 2H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニート): 2954s, 1695m, 1602s, 1576m, 1512m.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 219 (10941), 273 (15481).

**MS** [*m/z* (**EI**)]: 336 (M<sup>+</sup>), 135 (73), 71 (24), 70 (22), 69 (21), 57 (100), 41 (22).

【0055】 2- (1-ヘキシルオキシ-エトキシ) - \*イト (Montmorillonite) (登録商標) を還流トルエン  
1- (4-メトキシ-フェニル) -エタノン (5) 中で使用して得た。  
一般的方法に従うが、TFAの代わりにモントモリロナ\*

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.8-1.0 (m, 3H); 1.1-1.7 (m, 11H); 3.4-3.7 (m, 2H); 3.89 (s, 3H); 4.7-4.8 (m, 2H); 4.91 (q, 1H, *J* 6.2); 6.9-7.0 (m, 2H); 7.9-8.0 (m, 2H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニート): 2932s, 2859m, 1694m, 1601s, 1576m, 1512s.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 219 (10656), 276 (15203).

**MS** [*m/z* (**EI**)]: 294 (M<sup>+</sup>), 135 (93), 85 (21), 56 (35), 55 (24), 43 (100), 41 (36).

【0056】 1- (4-メトキシ-フェニル) -2- ※タノン (6)

[1- (3-フェニル-プロポキシ) -エトキシ] -エ※ 溶媒を使用しないで、一般的方法に従い得た。

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.4 (d, 3H, *J* 5.2); 1.85-1.9 (m, 2H); 2.65-2.7 (m, 2H); 3.45-3.65 (m, 2H); 3.86 (s, 3H); 4.76 (m, 2H); 4.9 (q, 1H, *J* 5.2); 6.9-7.0 (m, 2H); 7.1-7.3 (m, 5H); 7.9-8.0 (m, 2H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニート): 2936w, 1693m, 1600s, 1575m, 1511m.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 217 (18180), 273 (18826).

**MS** [*m/z* (**EI**)]: 328 (M<sup>+</sup>), 135 (51), 118 (45), 117 (29), 92 (20), 91 (100), 77 (22).

【0057】 2- [1- (3, 7-ジメチル-オクタ- 40 -フェニル) -エタノン (7)  
6-エニルオキシ] -エトキシ] -1- (4-メトキシ 一般的方法に従い得た。

27

28

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.8-0.95 (m, 3H); 1.1-1.2 (m, 1H); 1.25-1.45 (m, 5H); 1.5-1.7 (m, 8H); 1.9-2.05 (m, 2H); 3.45-3.7 (m, 2H); 3.87 (s, 3H); 4.7-4.82 (m, 2H); 4.9 (q, 1H, *J* 5.6); 5.05-5.1 (m, 1H); 6.9-7.0 (m, 2H); 7.9-8.0 (m, 2H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニート): 3534w, 2914m, 1694m, 1601s, 1576m, 1511m.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 218 (13546), 273 (18063).

**MS** [*m/z* (EI)]: 348 (M<sup>+</sup>), 193 (42), 135 (100), 121 (31), 83 (29), 81 (24), 69 (60), 41 (22).

【0058】 1-(3, 5, 5, 6, 8, 8-ヘキサメチル-5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン-2-イル)-2-(1-ヘキシルオキシ-エトキシ)-エタノン(8)  
 チル-5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン-2-イル) -2-(1-ヘキシルオキシ-エトキシ)-エタノン(8)  
 ※タノン(8) 溶媒を使用しないで、一般的方法に従い得た。

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.87 (t, 3H, *J* 7.2); 0.99 (d, 3H, *J* 6.9); 1.06 (s, 3H); 1.15-1.45 (m, 20H); 1.5-1.7 (m, 2H); 1.8-1.95 (m, 1H); 2.48 (s, 3H); 3.4-3.65 (m, 2H); 4.68 (m, 2H); 4.89 (q, 1H, *J* 5.2); 7.21 (s, 1H); 7.55 (s, 1H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニート): 2960m, 2929m, 2871m, 1681m, 1607w, 1544w.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 217 (20110), 257 (11478).

**MS** [*m/z* (EI)]: 402 (M<sup>+</sup>), 243 (100), 85 (22), 43 (24).

【0059】 1-(3, 5, 5, 6, 8, 8-ヘキサメチル-5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン-2-イル)-2-(1-ヘキサ-3(Z)-エニルオキシ※30)-エタノン(9)  
 チル-5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン-2-イル) -2-(1-ヘキサ-3(Z)-エニルオキシ※30)-エタノン(9)  
 ※-エトキシ)-エタノン(9) 溶媒を使用しないで、一般的方法に従い得た。精製は不要であった。

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.95 (t, 3H, *J* 6.8); 0.99 (d, 3H, *J* 6.8); 1.07 (s, 3H); 1.15-1.45 (m, 12H); 1.6-1.7 (m, 2H); 1.8-1.95 (m, 1H); 2.0-2.1 (m, 2H); 2.25-2.35 (m, 2H); 2.48 (s, 3H); 3.4-3.7 (m, 2H); 4.69 (m, 2H); 4.91 (q, 1H, *J* 5.2); 5.3-5.5 (m, 2H); 7.21 (s, 1H); 7.54 (s, 1H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニート): 2963s, 2931m, 1681m, 1608w, 1544w.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 216 (21722), 258 (12495), 295 (2228).

**MS** [*m/z* (EI)]: 400 (M<sup>+</sup>, 1), 243 (100), 83 (28), 55 (24).

【0060】 2-(1-エトキシ-エトキシ)-1-(3, 5, 5, 6, 8, 8-ヘキサメチル-5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン-2-イル)-エタノン(10)  
 (3, 5, 5, 6, 8, 8-ヘキサメチル-5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン-2-イル)-エタノン(10)  
 ※-エトキシ)-エタノン(10) 溶媒を使用しないで、一般的方法に従い得た。

29

30

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.94 (d, 3H, *J* 6.8); 1.0 (s, 3H); 1.15-1.45 (m, 15H); 1.55-1.7 (m, 2H); 1.8-1.95 (m, 1H); 2.47 (s, 3H); 3.5-3.75 (m, 2H); 4.68 (m, 2H); 4.89 (q, 1H, *J* 5.6); 7.21 (s, 1H); 7.55 (s, 1H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニート): 2964s, 2929m, 1681m, 1607w, 1544w.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 217 (20799), 257 (11635).

**MS** [*m/z* (**EI**)]: 346 (M<sup>+</sup>), 243 (100).

【0061】 2- (1-ヘキシルオキシ-エトキシ) - \* 一般的方法に従い得た。

1-ナフタレン-2-イル-エタノン (11) \*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.86 (t, 3H); 1.2-1.4 (m, 6H); 1.43 (d, 3H, *J* 5.2); 1.5-1.6 (m, 2H); 3.45-3.7 (m, 2H); 4.9-5.02 (m, 3H); 7.52-7.65 (m, 2H); 7.85-8.05 (m, 4H); 8.47 (s, 1H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニート): 2930m, 2858w, 1697m, 1628w.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 250 (51217), 285 (9882).

**MS** [*m/z* (**EI**)]: 314 (M<sup>+</sup>), 155 (100), 127 (87), 56 (22), 43 (67), 41 (23).

【0062】 2- [1- (3, 7-ジメチル-オクタ- \* -イル-エタノン (12)

6-エニルオキシ) -エトキシ] -1-ナフタレン-2 \* 一般的方法に従い得た。

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.8-0.95 (m, 3H); 1.1-1.2 (m, 1H); 1.25-1.5 (m, 2H); 1.43 (d, 3H, *J* 5.6); 1.5-1.7 (m, 8H); 1.57 (s, 3H); 1.66 (s, 3H); 1.85-2.05 (m, 2H); 3.45-3.75 (m, 2H); 4.9-5.0 (m, 3H); 5.02-5.1 (m, 1H); 7.52-7.65 (m, 2H); 7.85-8.05 (m, 4H); 8.47 (s, 1H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニート): 2914m, 1698m, 1623w, 1597w.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 250 (51252), 285 (9760).

**MS** [*m/z* (**EI**)]: 368 (M<sup>+</sup>), 213 (26), 155 (83), 142 (26), 127 (26), 83 (54), 81 (31), 69 (100), 57 (28), 55 (24), 41 (35).

【0063】 2- [1- (1-エチル-1, 5-ジメチ 2-イル-エタノン (13)

ル-ヘキシルオキシ) -エトキシ] -1-ナフタレン- 40 一般的方法に従い得た。

31

32

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.8-0.9 (m, 9H); 1.1-1.65 (m, 15H); 4.9-5.02 (m, 2H); 5.27 (m, 1H); 7.55-7.65 (m, 2H); 7.85-8.05 (m, 4H); 8.49 (s, 1H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニート): 3520w, 2951m, 1699s, 1628m, 1597w.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 250 (54132), 284 (10278).

**MS** [ $m/z$  (EI)]: 370 (M<sup>+</sup>, 2), 213 (32), 156 (21), 155 (100), 141 (55), 127 (65), 85 (53), 71 (60), 69 (23), 57 (74), 55 (32), 43 (74), 41 (34).

【0064】2-[1-(4-*t*-ブチル-シクロヘキシルオキシ)-エトキシ]-1-ナフタレン-2-イル-エタノン (14) \* 一般的方法に従い得た。2種のジアステレオマーはクロマトグラフィにより分離することができた。  
\* トランス-異性体:

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.82 (s, 9H); 0.9-1.05 (m, 3H); 1.15-1.35 (m, 2H); 1.42 (d, 3H, *J* 2.1); 1.7-1.8 (m, 2H); 1.95-2.1 (m, 2H); 3.75-3.6 (m, 1H); 4.95 (m, 2H); 5.1 (q, 1H); 7.5-7.65 (m, 2H); 7.85-8.05 (m, 4H); 8.5 (s, 1H).

【0065】シス-異性体:

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.84 (s, 9H); 0.95-1.05 (m, 2H); 1.25-1.55 (m, 6H); 1.75-2.05 (m, 4H); 3.9-3.95 (m, 1H); 4.95 (m, 2H); 5.02 (q, 1H); 7.5-7.65 (m, 2H); 7.85-8.05 (m, 4H); 8.5 (s, 1H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニート): 2939m, 2865m, 1698m, 1628w.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 251 (43232), 287 (8289).

**MS** [ $m/z$  (EI)]: 368 (M<sup>+</sup>), 170 (28), 155 (39), 139 (38), 127 (31), 83 (53), 57 (100), 41 (27).

【0066】1-(4-メトキシ-フェニル)-2- \* (15)

(1-メトキシ-2-フェニル-エトキシ)-エタノン※ 溶媒を使用しないで、一般的方法に従い得た。

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.0-3.05 (m, 2H); 3.35 (s, 3H); 3.88 (s, 3H); 4.76 (m, 2H); 4.8-4.85 (m, 1H); 6.9-6.95 (m, 2H); 7.15-7.25 (m, 5H); 7.9-7.95 (m, 2H).

**IR** ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>, ニート): 2933 m, 2838m, 1692m, 1600s, 1575m, 1511s.

**UV** [ $\lambda(\epsilon)$ , nm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 218 (17292), 277 (13404).

**MS** [ $m/z$  (EI)]: 300 (M<sup>+</sup>), 209 (26), 149 (34), 135 (100), 134 (21), 121 (46), 91 (43), 77 (24).

【0067】例2

溶液中のフェナシルアセタール化合物 (I) の光分解  
有機溶剤 (好ましくはエタノール) 中の溶液 (先駆化合物 (I) の典型的濃度: 0.05%~0.1% g/v)  
またはフェナシルアセタール化合物 (I) を沈着させた

後の木綿タオル上で、下記例3で説明されているように、光放出試験を行った。当該溶液に、ホウ素ケイ酸ガラス装置 [パイレックス(Pyrex) (登録商標)] 内で、照射用窓が主として太陽光のUVAおよびUVBスペクトルに制限されるようにして、水銀灯 (150W) を照

射した。このアルコール溶液には、1時間照射し、試料を15分毎に採取し、光分解の程度を分析した。

#### 【0068】分析

溶液中で光分解した後のアリールケトン (I I) およびエステル (I I I) の存在を、GC保有時間を用いて測定した。試料 (0.2  $\mu$  l) を、さらに希釈することなく注入した (カラム注入)。フィソンス-GC (Fisons-GC) 8000シリーズ装置によりJ & W Scientific DB-5 キャピラリーカラム (30m, 0.32mm i.d., 0.25  $\mu$ m フィルム, Heキャリアガス, 85kPa) を用いるクロマトグラフィーフレームイオン化検出法 (GC-FID) を行った。この結果を表1にまとめて示す。

【0069】オレンジークリスタルス (Oranger Crystals) (登録商標) から誘導された先駆化合物が全くゆっ\*

\*くりと開裂されるのに対して (図1)、アセトアニソールから誘導された先駆化合物は急速に開裂し、またフィクソライド (Fixolide) (登録商標) 先駆化合物はさらに急速でさえあった。上記条件下における推定半減期は、図1に示されている曲線から推定した。\*その速度はGC分析から計算した (相当するピーク面積)。代表的UVスペクトルは図2に示されている。

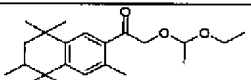
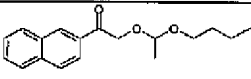
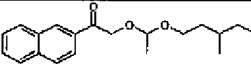
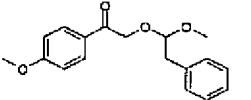
$t_{1/2}$  [フィクソライド (登録商標)] = 15分

$t_{1/2}$  [アセトアニソール] = 20~30分

$t_{1/2}$  [オレンジークリスタルス (登録商標)] = 50~60分

【0070】表1: 水銀灯を照射した場合の溶液中のフェナシルアセタール化合物 (I) からのアリールケトン化合物 (I I) およびエステル化合物 (I I I) の放出

	構 造 (I)	フレグランス目標		UV-試験*
		アリール ケトン (II)	エステル (III)	
1		アセトアニソール	(エチルアセテート)	++
2		アセトアニソール	フェネチル アセテート	++
3		アセトアニソール	シス-3-ヘキシル アセテート	++
4		アセトアニソール	ノナニル アセテート	++
5		アセトアニソール	ヘキシル アセテート	++
6		アセトアニソール	フェニルプロピル アセテート	++
7		アセトアニソール	シトロネリル アセテート	++
8		フィクソライド (登録商標)	ヘキシル アセテート	+++
9		フィクソライド (登録商標)	シス-3-ヘキセニル アセテート	+++

35	36
<b>10</b> 	フィクソライド (登録商標) (エチル アセテート) +++
<b>11</b> 	オランジャー クリスタルス (登録商標) ヘキシル アセテート +
<b>12</b> 	オランジャー クリスタルス (登録商標) シトロネリル アセテート +
<b>15</b> 	アセトアニソール メチルフェニル アセテート ++

\* 0 = 開裂しない、+ = ゆっくりと開裂する、++ = 中程度に開裂する、+++ = 急速に開裂する

### 【0071】例3

#### 噴霧試験

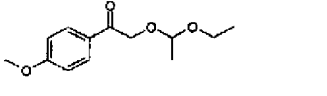
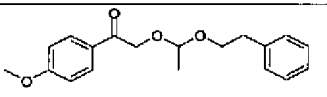
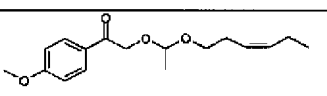
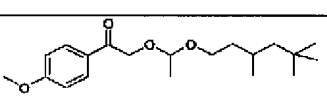
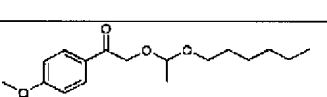
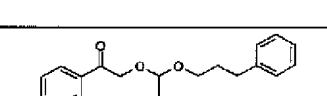
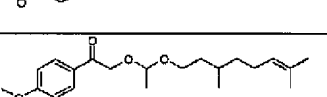
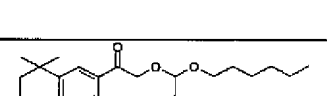
エタノール中のほぼ0.2%のフェナシルアセタール

(I) 溶液1gを、テリイ(Terry) タオル(白色木綿タオル、25cm×25cm、45g)上に均一に噴霧した。これは、45～75μg/木綿gに相当する。この噴霧したタオルを暗く無臭の場所で乾燥させた。乾燥した時点で、これらのタオルに日焼け用照明灯[オスラム  
 ウルトラビタラックス (Osram Ultra-Vitalux)  
 (登録商標)、300W; 50cmの距離から、この光

は真夏の海辺の昼間の自然の太陽光の効果のほぼ6～7倍の効果を有する]を用いて、数秒間から数分間までの時間、照射した。照射前および照射後に、調香師の熟練したパネルにより評価を行った。照射前、このタオルは無臭であるものと判定された。照射後の結果を表2にまとめて示す。

【0072】表2：日焼け用照明灯により照射された布地上のフェナシルアセタール化合物(I)からのアリアルケトン(II)およびエステル(III)の放出



	構 造 (I)	フレグランス 目標 (認知) *		全体の判定*
		アリール ケトン (I I)	エステル (I I I)	
1		アセトアニソール (++)	エチルアセテート (0)	+
2		アセトアニソール (++)	フェネチル アセテート (+++)	+++
3		アセトアニソール (++)	シス-3-ヘキセニル アセテート (++)	++
4		アセトアニソール (++)	ノナニル アセテート (+)	+
5		アセトアニソール (++)	ヘキシル アセテート (++)	++
6		アセトアニソール (++)	フェニルプロピル アセテート (++)	++
7		アセトアニソール (++)	シトロネリル アセテート (+)	++
8		フィクソライド (登録商標) (++)	ヘキシル アセテート (+++)	+++

9		フィクソライド (登録商標) (++)	シス-3-ヘキセニル アセテート (+++)	+++
10		フィクソライド (登録商標) (++)	エチルアセテート (0)	++
11		オレンジャー クリスタルス (登録商標) (++)	ヘキシル アセテート (++)	++
12		オレンジャー クリスタルス (登録商標) (++)	シトロネリル アセテート (+)	++
13		オレンジャー クリスタルス (登録商標) (++)	テトラヒドロ リナリル アセテート (++)	+++
14		オレンジャー クリスタルス (登録商標) (++)	t-ブチルシクロ ヘキシル アセテート (+)	+
15		アセトアニソール (++)	メチルフェニル アセテート (+)	+

\* 0 = 非常に弱い、+ = 弱い、++ = 中程度、+++ = 強力

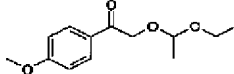
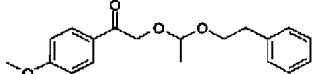
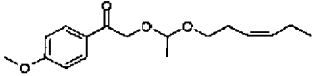
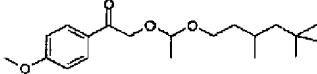
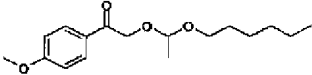
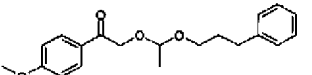
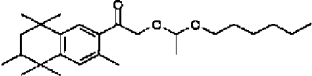
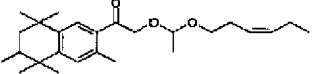
#### 【0073】例4

##### 安定性試験

フェナシルアセタール化合物 (I) を、pH 2.5、pH 7 および pH 9.5 の水性緩衝溶液中で 37℃において 24 時間、インキュベートし、塩基性および中性媒質

中では安定であるが、酸性条件下にはあまり安定ではないことが見出された。この結果を表3にまとめて示す。

【0074】表3：相違する pH 下におけるフェナシルアセタール化合物 (I I I) の安定性

構造 (1)	pH 2.5	pH 7	pH 9.5	pH 11*
1 	不安定	安定	安定	試験せず
2 	不安定	安定	安定	安定
3 	不安定	安定	安定	安定
4 	不安定	安定	安定	安定
5 	不安定	安定	安定	安定
6 	不安定	安定	安定	安定
8 	安定	安定	安定	安定
9 	安定	安定	安定	安定

\* pH 11における結果は、下記例5に記載されている洗濯条件下に測定した。

#### 【0075】例5

手洗い試験

洗濯試験は、下記成分を含有するOMOプログレス(OMO Progress) (登録商標) 基剤を用いる下記手洗い試験方法に従った：

LAS	22.0 %
STP	13.3 %
CP5 (100%として)	1.5 %
SCMC (100%として)	0.34 %
蛍光剤 (EL/1)	1.41
サビナーゼ (Savinase)	1.15 %
リポラーゼ (Lipolase)	0.15 %
アミラーゼ (Amlase)	0.30 %
ペルボレート (Perborate)	8.0 %
TAED	2.4 %
アルカリ度 (pH)	14.4

【0076】1-フェナシルアセタール (I、約21mg、1%) を含有する粉末洗剤 (2.1g) を、水 (500ml) に室温で溶解した。

2-この液にタオル (35g) をを加え、次いでガラス棒で混合した。

3-タオルに、15分毎に攪拌しながら45分間、浸み込ませた。

4-絞ったタオルを新鮮な水 (250ml) で3回すすぎ、各すすぎの間に絞った。

5-タオルを暗い無臭の場所で乾燥させ、次いで分析または評価した。

#### 【0077】分析

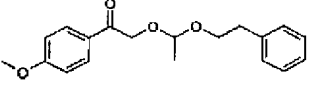
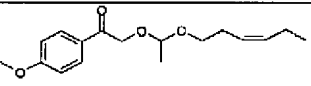
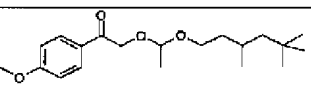
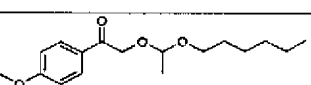
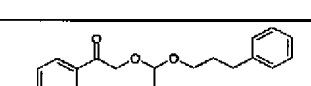
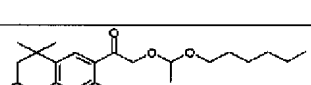
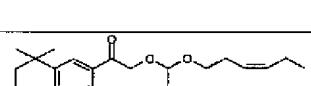
このタオルは、ダイオネックスASE200加速溶媒抽出器(Dionex ASE200 Accelerated Solvent Extractor) を用い、有機溶剤 (好ましくは、t-ブチルメチルエーテル) により抽出し、この抽出液を、HPLC (ヒューレット パッカード シリーズ 1100、カラム: Zorbax Eclipse XDB-C18、寸法: 15cm×4.6mm×5μm) により分析した。この洗濯液を有機溶剤 (好ましくは、t-ブチルメチルエーテル、250ml) で抽出し、次いで上記のとおりHPLCにより分析した。

#### 【0078】洗濯液中での安定性

上記洗濯操作1に従い、洗濯液 (水500ml中に1% フェナシルアセタール (I) を含有する粉末洗剤2.1g) を、室温で1時間にわたり攪拌した。有機溶剤 (好ましくは、t-ブチルメチルエーテル) により抽出し、有機化合物を採取し、次いでHPLCにより分析した。

回収されたフェナシルアセタール (I) の量を表4に示す。

\* 【0079】表4：洗濯条件下におけるフェナシルアセタール (I) の安定性

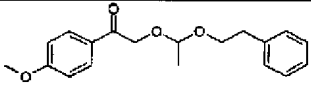
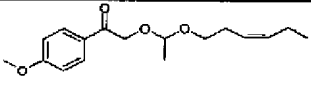
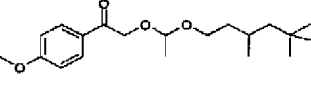
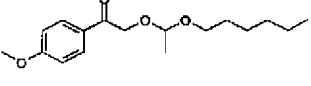
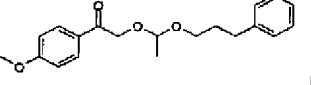
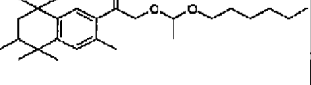
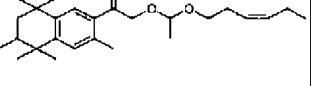
	構 造	配 合 量 (m g)	回 収 量 (m g)	回 収 (%)
2		22.3	18.5	83 (±10)
3		21	22.3	100 (±10)
4		21.9	23.5	100 (±10)
5		24.4	25.7	100 (±10)
6		22.2	20.8	94 (±10)
8		22.5	22.2	99 (±10)
9		20.8	20.0	96 (±10)

【0080】洗濯：上記手洗い方法から得られた乾燥したタオルに、前記日焼け用照明灯から照射し、香気を評価するか、またはHPLCにより分析した。

【0081】この水性溶液を有機溶剤（好ましくは、t-ブチルメチルエーテル）により抽出し、次いで分析H

PLCにより、表5に示された結果を得た。この結果は、水と布地との間の分配に関するものである。

【0082】表5：フェナシルアセタール化合物 (I) の水と布地との間の分配（永続性）

	構 造 (I)	配 合 量 (mg)	回 収 量			
			水		タオル抽出液	
			mg	% ( $\pm 10\%$ )	mg	% ( $\pm 10\%$ )
2		23.9	15	63 %	10.5	44 %
3		22.6	13.3	59 %	14	62 %
4		23.2	17.5	75 %	8.9	38 %
5		25.2	18.4	73 %	11.7	46 %
6		22.2	14.5	65 %	17	47 %
8		20.6	16.3	69 %	8.7	42 %
9		22.8	15.3	67 %	10.3	45 %

## 【0083】

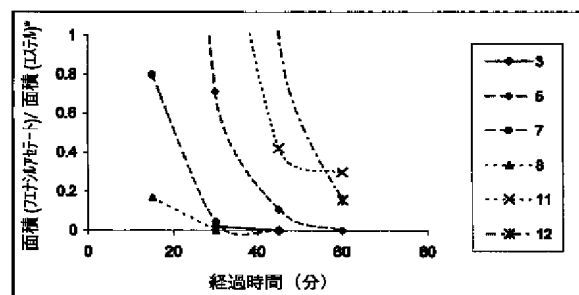
【発明の効果】式 I で表されるフレグランス先駆化合物は、アルカリ条件下においても安定であるという優れた性質を有し、光照射により芳香性ケトン及び芳香性エステルを放出する。本発明により、種々の製品、特に洗濯製品において有用な優れたフレグランス先駆化合物を提供することができた。

## \* 【図面の簡単な説明】

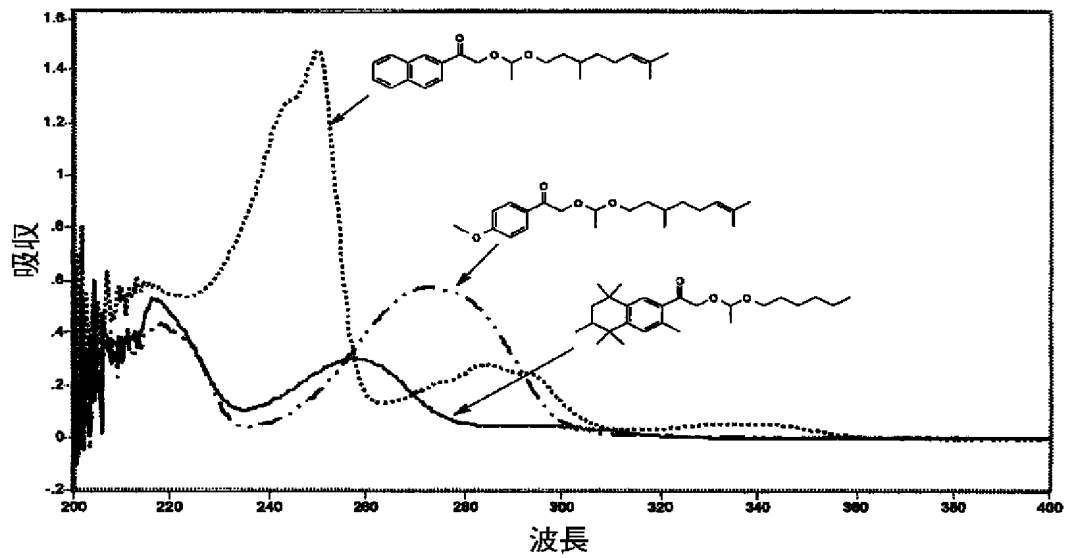
【図 1】例 2 に記載の溶液中のフェナシルアセタール化合物 (I) の光分解にかかわる開裂速度の試験結果を示す。

【図 2】例 2 に記載の溶液中のフェナシルアセタール化合物 (I) の光分解にかかわる試験に係る化合物の代表的な UV スペクトルを示す。

【図 1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 サミュエル デラー  
 スイス国 ファランデン、ランガリシュト  
 ラーセ 120

Fターム(参考) 4H059 BA23 BA52 BB13 BB14 BB15  
 BB18 BB45 DA09 EA31